
WIDENER LIBRARY
HX 3BGT N




VE RI
TAS



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.	*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LI.	Band LXXXIX.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und ***Justus Liebig.***

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

Inhaltsanzeige des LI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür;

von Dr. *Michele Peyrone.*

Hr. Prof. Magnus in Berlin hatte zuerst die glückliche Idee, eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Platinchlorürs gegen Ammoniak anzustellen. Dieser ausgezeichnete Chemiker entdeckte bei dieser Gelegenheit einen Körper, welcher in den Annalen der Wissenschaft unter dem Namen des grünen Magnus'schen Salzes bekannt ist. Das Interesse, welches die Entdeckung dieses Salzes gleich Anfangs darbot, steigerte sich noch in hohem Grade, als Hr. Gros *) das Verhalten desselben gegen Salpetersäure und Hr. Reiset **) die Umwandlungen studirte, welche es durch weitere Einwirkung des Ammoniaks erleidet.

Diese beiden Chemiker entdeckten bei ihren Versuchen zwei neue Reihen von Verbindungen von eben so bemerkenswerther als unerwarteter Constitution; Verbindungen, welche als Stützen der Theorie der zusammengesetzten Radicale betrachtet werden

*) Diese Annal. Bd. XXVII S. 241.

**) Diese Annal. Bd. XXXVI S. 111.

können, und unter diesem Gesichtspunkte das Interesse der wissenschaftlichen Welt in hohem Grade erregen mufsten.

Aus den schönen Untersuchungen des Hrn. Gros geht hervor, dafs sich das Magnus'sche Salz durch die Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme in ein weifses, krystallinisches Pulver verwandelt, welches sich unter Zurücklassung reinen metallischen Platins mit Leichtigkeit in Wasser löst. Diese Lösung liefert nach dem Abdampfen und Abkühlen kleine Säulen, welche, mehrmals umkrystallisirt, glänzend und beinah farblos werden. Die Analyse dieser Krystalle führte Hrn. Gros auf die empyrische Formel:

$$Pt\ Cl\ N_3\ H_6\ O_6.$$

Das Verhalten derselben liefs ihn diese Verbindung als das salpetersaure Salz einer Basis

$$Pt\ Cl\ N_2\ H_6\ O$$

betrachten. In der That erhielt Hr Gros, indem er seine Krystalle der Reihe nach der Einwirkung der Schwefelsäure, der Oxalsäure und der Chlorwasserstoffsäure unterwarf, eine Reihe von Salzen, deren Zusammensetzung nach seinen Analysen durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

Salpetersaures Salz	$Pt\ Cl\ N_2\ H_6\ O + NO_5$
Schwefelsaures Salz	$Pt\ Cl\ N_2\ H_6\ O + SO_3$
Oxalsaures Salz	$Pt\ Cl\ N_2\ H_6\ O + C_2\ O_3$.
Chlorverbindung	$Pt\ Cl\ N_2\ H_6 + Cl$.

Hr. Gros bemerkt aufserdem in seiner interessanten Abhandlung, dafs sich beim Zusammenbringen seines Nitrates mit einem phosphorsauren Alkali durch doppelte Zersetzung salpetersaures Alkali und ein phosphorsaures Salz der Platinbasis bildet. Endlich giebt er an, dafs seine Basis fähig ist, sich mit Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure zu sehr wohlkrystallisirbaren Salzen zu verbinden.

Hr. Reiset seiner Seits beschäftigte sich mit der Einwirkung des Ammoniaks auf dasselbe grüne Salz, welches der Aus-

gangspunkt der Gros'schen Untersuchungen gewesen war. Er fand, dafs dieser Körper, wenn man ihn mit einer sehr concentrirten Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt, und Sorge trägt, das flüchtige Alkali, in dem Mafse als es entweicht, wieder zu ersetzen, sich zuletzt vollkommen auflöst. Beim langsamen Abdampfen schiefsen aus dieser Flüssigkeit kleine Krystalle an, welche im Wasser löslich sind und durch Alkohol aus dieser Lösung niedergeschlagen werden. Hr. Reiset gelangte für diese Krystalle zu der Formel:

$$Pt\ Cl\ N_2\ H_6,$$

und indem er sich auf die Eigenschaften derselben stützte, durch die Einwirkung des Chlors und der Salpetersäure in zwei Körper überzugehen, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die Chlorverbindung und das salpetersaure Salz von Gros, schlofs er, dafs der Körper $Pt\ Cl\ N_2\ H_6$ als das Radical der Gros'schen Salze betrachtet werden müsse.

Weiter unten wird man sehen, welcher Werth dieser Hypothese beizulegen ist. Die Wichtigkeit der Entdeckung des Hrn. Reiset besteht meinem Erachten nach nicht in der wirklichen oder angenommenen Existenz seines Radicals, sondern in der neuen Reihe von Salzen, welche er uns kennen gelehrt hat.

Eingenommen von der Existenz seines Radicales, entging es Hrn. Reiset, dafs man durch viel leichtere und einfachere Mittel, als die sind, deren er sich bediente, seinem Radicale alles Chlor entziehen kann. Er bediente sich zu diesem Zwecke der Silbersalze, und mit Hülfe dieses mächtigen Entchlorungsmittels gelang es ihm, eine neue Reihe von Salzen zu erhalten, welche kein Chlor mehr enthielten. Indem er sein Radical mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd behandelte, beobachtete er eine äufserst einfache Zersetzung; es bildete sich auf der einen Seite unlösliches Chlorsilber, während auf der andern ein neues salpetersaures oder schwefelsaures Salz in Auflösung blieb. Die

Umsetzung, welche hier stattfand, übersieht sich leicht in folgender Gleichung für das salpetersaure Salz:

$$Pt\ Cl\ N_2\ H_6 + Ag O, NO_5 = Ag Cl + Pt\ N_2\ H_6\ O, NO_5$$

und für das schwefelsaure Salz:

$$Pt\ Cl\ N_2\ H_6 + Ag O, SO_3 = Ag\ Cl + Pt\ N_2\ H_6\ O, SO_3.$$

Durch Behandlung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser erhielt Hr. Reiset den Körper

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,$$

die Basis seiner neuen Salze. Diese Basis, welche seinen Angaben zu Folge noch über 100° 1 Aeq. Wasser zurückhält, ist in Wasser löslich; sie krystallisirt und ist in so hohem Grade durch ihre ätzenden Eigenschaften ausgezeichnet, dafs man sie in der That in dieser Hinsicht mit Kali oder Natron verwechseln könnte. Sie absorbirt die Kohlensäure aus der Luft mit solcher Heftigkeit, dafs man bei ihrer Darstellung keine der Cautelen aufser Acht lassen darf, welche eingehalten werden müssen, wenn man Kali oder Natron möglichst kohlensäurefrei erhalten will. Diefs ist Alles, was man von der interessanten Entdeckung des Hrn. Reiset bis jetzt weifs.

Die Möglichkeit, die Basis der Gros'schen Salze zu isoliren, wurde durch die Untersuchungen von Reiset in hohem Grade wahrscheinlich. Diese Idee war der Ausgangspunkt meiner Versuche, aber wie es häufig zu geschehen pflegt, die Beobachtungen, welche ich im Verlaufe derselben machte, brachten mich bald aus der ursprünglichen Richtung und führten mich auf Thatsachen, welche sich hinsichtlich ihrer Wichtigkeit sowohl als hinsichtlich ihres Umfanges im Augenblick noch nicht übersehen lassen. Es war mein lebhafter Wunsch, dieser Arbeit eine gröfsere Ausdehnung zu geben; ganz besondere Umstände nöthigen mich indessen, meine Untersuchungen bis zum nächsten Winter auszusetzen. Ich fand es daher geeignet, schon jetzt einen Theil derselben zu veröffentlichen, indem ich mir vorbehalte, sobald als möglich auf die zahlreichen Facta zurückzu-

kommen, welche ich in der vorliegenden Abhandlung nur im Vorbeigehen erwähnen will. Ich bin entschlossen, diesen Gegenstand, so weit meine Kräfte reichen, zu verfolgen, ohne die Schwierigkeiten zu beachten, welche sich in so kostspieligen und delicaten Untersuchungen jedem Schritte entgegenstellen.

Nachdem ich vergeblich alle Methoden zur Darstellung des Platinchlorürs versucht hatte, auf welche die Analogie und die Kenntnifs der gegenseitigen Verwandschaften der Körper hinweisen konnten, um wo möglich die endlose und langweilige Operation zu vermeiden, welche von den Lehrbüchern der Chemie empfohlen wird, blieb ich endlich bei dem Verfahren stehen, welches von Hrn. Prof. Liebig vorgeschlagen und von den Herren Böckmann, Gros, Litton und Schnedermann bei der Darstellung ihrer Salze befolgt worden ist.

Nach dieser Methode leitet man einen Strom schwefliger Säure in eine Auflösung von Platinchlorid, bis dieselbe vollkommen farblos geworden ist. Man erhält auf diesem indirecten Wege das Platinchlorür mit grofser Leichtigkeit. Behandelt man in der That die in Rede stehende Lösung mit kohlensaurem Natron, so bildet sich das Doppelsalz von schwefligsaurem Natron und Platinoxydul, welches von den Herren Litton und Schnedermann beschrieben worden ist. Durch einfache Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf diese Verbindung entsteht Platinchlorür. Das auf diese Art erhaltene Product mufs nothwendiger Weise eine grofse Menge Kochsalz enthalten, da das erwähnte Doppelsalz auf 1 Aeq. schwefligsauren Platinoxyduls 3 Aeq. schwefligsauren Natrons enthält, eine Zusammensetzung, welche ich Gelegenheit hatte durch die Analyse zu bestätigen. Die Anwesenheit des Kochsalzes schien mir für die Zwecke, zu denen ich das Platinchlorür dargestellt hatte, in keinerlei Weise nachtheilig zu seyn. Jedenfalls liefse es sich indessen, wenigstens zum grofsen Theil, mit Leichtigkeit entfernen; durch hinlängliches Eindampfen würde fast alles herauskrystallisiren, und man erhielte

eine Lösung von Platinchlorür, welche nur noch sehr wenig Kochsalz enthalten könnte.

Eine auf dem angegebenen Wege erhaltene Auflösung von Platinchlorür vermischte ich in der Kälte mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak. Der Niederschlag, welcher sich nach einigen Augenblicken bildete, gab sich bald als ein Gemenge zweier Substanzen zu erkennen. Das Magnus'sche Salz ist bekanntlich unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, ich erhitzte daher das Gemenge, um wo möglich eine Trennung zu bewirken, mit dieser Säure zum Sieden und filtrirte. Die durchlaufende Flüssigkeit liefs, sobald sie mit den kalten Wänden des Recipienten in Berührung kam, zu meinem grofsen Erstaunen augenblicklich ein gelbes Pulver fallen, und sobald die Abkühlung anfing, regelmäfsiger zu werden, setzte sich dieselbe Substanz in Gestalt kleiner Krystalle ab, den Flechten sehr ähnlich, welchen man auf den Stämmen der Bäume begegnet. Nach dem vollständigen Abkühlen decantirte ich die Flüssigkeit, welche, beiläufig bemerkt, nur noch schwach gelb gefärbt war und sammelte den gelben Körper auf einem Filter. Erst nach sorgfältigem Auswaschen, und nachdem ich ihn noch zweimal aufgelöst hatte, hielt ich ihn für die Analyse geeignet.

Ehe ich zu den Details der Analyse übergehe, will ich noch bemerken, dafs alle in dieser Abhandlung erwähnten Wasserstoffbestimmungen mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt worden sind. Alle Platinbestimmungen wurden durch Erhitzen in kleinen Porcellanschälchen vorgenommen; ausgenommen sind einige Fälle, auf welche ich bei der Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Körper zurückkommen werde. Die Chlorbestimmung in diesen Körpern ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Es bildet sich nämlich jedesmal, wenn man eine plantinhaltige Substanz mit Kalk oder Alkalien glüht, eine eigenthümliche Platinverbindung, welche in Salpetersäure löslich ist und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Ich war daher genöthigt,

bei der Chlorbestimmung meiner Verbindungen, die zu analysirende Substanz in ein kleines Glasröhrchen in die Verbrennungsröhre zu schieben und sie durch eine Schichte zerstofsenen Glases vor der unmittelbaren Berührung des Kalkes zu schützen. Auf diese Weise wird der Verlust an Platin und der beiläufig correspondirende Chlorüberschufs vermieden, welchen man stets bei den Bestimmungen mit kohlensaurem Natron ausgesetzt ist.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers lieferte folgende Resultate:

0,477 Grm. Substanz gaben 0,0944 Grm. Wasser = 2,19 pC. Wasserstoff.

0,6793 Grm. Substanz gaben 0,1382 Grm. Wasser = 2,26 pC. Wasserstoff.

0,3992 Grm. Substanz (bei 170° getrocknet) gaben 0,0777 Grm. Wasser = 2,16 pC. Wasserstoff.

0,6646 Grm. Substanz hinterliefsen 0,4315 Grm. = 64,94 pC. Platin.

0,4966 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,7048 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 9,0 pC. Stickstoff.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$Pt\ Cl\ N\ H_3,$$

wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

		Theorie		Versuch		
1 Aeq. Platin	1233,16 —	65,23 —	64,94 —	—	—	—
1 „ Chlor	442,65 —	23,42	*) —	—	—	—
1 „ Stickstoff	177,06 —	9,37 —	9,00 —	—	—	—
3 „ Wasserstoff	37,50 —	1,98 —	2,19 —	2,26 —	2,16	
	1890,47	100,00.				

*) 1,0763 Grm. Substanz gaben durch Glühen mit kohlensaurem Natron

Die Formel, welche sich aus meiner Analyse des gelben Körpers ableiten läfst, stimmt, wie man sieht, vollkommen mit dem Ausdruck überein, welchen Magnus für sein grünes Salz gegeben hat. Eine solche vollkommen gleiche Zusammensetzung zweier Körper ist in der That nichts Neues, allein sie bleibt stets bemerkenswerth, und gewinnt in hohem Grade an Interesse, wenn man die Eigenschaften der beiden Substanzen einer vergleichenden Prüfung unterwirft.

Man weifs, dafs das Magnus'sche Salz vollhommen unlöslich in Wasser, in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist. Mein gelber Körper ist in diesen Flüssigkeiten in der That schwer löslich, er löst sich aber, und zwar ohne Veränderung. Wir wissen ferner, dafs das Magnus'sche Salz sich in Salpetersäure und Ammoniak auflöst, indem sich die Gros'schen und Reiset'schen Salze bilden. Meine gelbe Substanz löst sich ebenfalls in diesen Agentien, aber unter bemerklich verschiedenen Erscheinungen.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich dieselbe vollkommen, ohne eine Spur von Platin als Rückstand zu hinterlassen, in zwei Körper. Der eine dieser Körper krystallisirt in kleinen, vollkommen regelmäfsigen, durchsichtigen Octaëdern von citronengelber Farbe, welche sehr löslich in Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol sind. Zwei Platinbestimmungen gaben 51,23 und 50,51 pC. Platin. Der andere Körper ist aufserordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether; auch beim langsamen Abdampfen krystallisirt die Lösung nicht,

---

0,6943 Grm. = 64,50 pC. Platin und 1,0445 Grm. Chlorsilber = 23,94 pC. Chlor. 64,50 + 23,94 = 88,44, die Summe der gefundenen Platin- und Chlorprocente stimmt sehr genau mit der Zahl 88,64, welche die Summe der berechneten Procente dieser beiden Elemente darstellt. Dieses Beispiel, dem ich noch eine grofse Anzahl anderer hinzufügen könnte, wird hinreichen um die andere Methode zu rechtfertigen, welche ich bei den Chlorbestimmungen eingehalten habe.

sondern verwandelt sich in eine syrupartige Masse. Mit den Chloriden des Eisens, des Quecksilbers und des Platins vermag diese Substanz wohlkrystallisirbare Verbindungen einzugehen.

Auch das Ammoniak wirkt auf meine gelbe Verbindung, allein bei weitem energischer als auf das Magnus'sche Salz. Sie löst sich in der Siedehitze mit Leichtigkeit vollkommen darin auf, indem sich eine Materie bildet, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie der Reiset'sche Körper, welcher sich aber hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften in hohem Grade davon unterscheidet.

Englische Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf meinen gelben Körper. Beim Erhitzen aber wird er zersetzt, es entwickelt sich einerseits Chlorwasserstoffsäure und schweflige Säure, während sich auf der andern Seite eine Materie erzeugt von chocoladebrauner Farbe mit einem Stich ins Gelbe, welche sich durch siedendes Wasser zerlegt.

Setzt man den gelben Körper einer Temperatur von 270° aus, so zerlegt er sich ebenfalls, indem Salmiak und Chlorwasserstoffsäure entweichen. Er löst sich in den kohlensauren Alkalien und giebt sein Chlor an Silbersalze ab. Die Verbindung, welche sich im letzten Falle bildet, ist aufserordentlich löslich, sie scheint nicht krystallisiren zu können. Ich werde bei einer anderen Gelegenheit auf alle diese bemerkenswerthen Producte zurückkommen.

Die Constitution des in Rede stehenden, gelben Körpers ist so einfach, seine Eigenschaften sind so eigenthümlich, dafs mir natürlich viel daran gelegen seyn mufste, eine Methode aufzufinden, nach welcher er sich nach Belieben darstellen läfst. Ich machte eine grofse Anzahl vergeblicher Versuche; indem ich jedoch aufmerksam allen Erscheinungen folgte, welche sich bei der Darstellung des Magnus'schen Salzes darbieten, glaubte ich zu erkennen, dafs dieses Salz keineswegs ein directes Pro-

duct der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür ist, sondern ein secundaires, ich möchte sagen ein weiteres Product der Einwirkung einer neuen Quantität Platinchlorürs auf eine sehr lösliche Verbindung, welche sich jedesmal bildet, wenn man Ammoniak in der Wärme mit einer neutralen Lösung von Platinchlorür zusammen bringt. Diese Bemerkung setzte mich in den Stand, willkührlich die gelbe Substanz zu bereiten, welche der Zufall mir in die Hand gegeben hatte. Die Methode, zu welcher ich gelangte, besteht in Folgendem:

Man löst Platinchlorür, erhalten durch Calcination des Chlorids bei einer Temperatur von beiläufig 250° C., in Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, erhitzt sie zum Sieden, und giefst von neuem einen grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak zu. Die ursprünglich schön granatrothe Flüssigkeit färbt sich hierbei durch den Einflufs der Wärme und des kohlensauren Ammoniaks nach und nach strohgelb; nach einiger Zeit schlägt sich eine Materie nieder von schmutzig grüner, sich ins Schwarze ziehender Farbe. In diesem Augenblick mufs die ganze Masse auf ein Filter geworfen werden; aus der durchgehenden Flüssigkeit scheidet sich, wenn sie mit den kalten Wänden des Gefäfses in Berührung kommt, alsbald der gelbe Körper aus. Man zögere nicht, die Mutterlauge von den Krystallen abzugiefsen, denn sie sind in so hohem Grade in kohlensaurem Ammoniak löslich, dafs sie durch längere Berührung damit vollkommen verschwinden. Man würde vielleicht zweckmäfsig das kohlensaure Ammoniak durch etwas verdünnte Salzsäure, welche den gelben Körper nicht angreift, zerstören.

Die auf die angegebene Weise erhaltene Substanz ist noch nicht rein; sie ist noch mit zwei grünlichen Materien verunreinigt, von welchen man sie jedoch leicht trennen kann. Es genügt, die ganze Masse in siedendem destillirten Wasser zu lösen und zu filtriren. Die eine der verunreinigenden Substan-

zen, welche im Wasser unlöslich ist, wird durch das Filter geschieden, die andere, welche viel löslicher ist als der gelbe Körper, bleibt in der Mutterlauge.

Im Zustande der Reinheit besitzt der gelbe Körper, mit Ausnahme einer etwas mehr ins Orange fallender Farbe und eines beträchtlicheren Lösungsvermögens, dieselben Eigenschaften, wie die Substanz, welche ich früher erhalten hatte, und von welcher im Eingange dieser Abhandlung die Rede war. Auch die Analyse ergab dieselben Resultate.

0,3412 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterließen 0,2224 Grm. = 65,17 pC. Platin.

0,4268 Grm. Snbstanz gaben 0,0834 Grm. Wasser = 2,17 pC. Wasserstoff.

0,493 Grm. Substanz gaben 0,400 Grm. Chlorsilber = 23,32 pC. Chlor.

Diese Zahlen stimmen noch besser, als die früher erwähnten, mit der Formel:

$$Pt\ Cl\ N\ H_3,$$

welche ich für den gelben Körper gegeben habe.

Weiter unten werde ich noch ein anderes Verfahren angeben, mittelst dessen man sich diese Substanz noch leichter verschaffen kann, und welches die Richtigkeit der angenommenen Formel bis zur Evidenz nachweist.

Ich komme nun zu einem anderen Körper, welcher sich stets in der Mutterlauge der gelben Substanz vorfindet. Man könnte ihn aus der Mutterlauge durch langsames Verdampfen gewinnen, denn er krystallisirt mit der gröfsten Leichtigkeit, da die Mutterlauge indessen stets eine beträchtliche Menge Chlorammonium enthält, und der in Rede stehende Körper so ziemlich dasselbe Lösungsvermögen besitzt, so ist es besser, ihn durch gewöhnlichen Weingeist zu fällen; man beugt auf diese Weise einem nicht unbeträchtlichen Verluste vor. Der so erhaltene Niederschlag wird mit Weingeist gewaschen und nach der

Entfernung des Salmiaks in Wasser wieder aufgelöst; nach dem Abdampfen und Abkühlen schiefsen völlig farblose, in hohem Grade durchsichtige Nadeln an, welche alle Garantien der vollkommensten Reinheit darzubieten scheinen. Dem ist jedoch leider nicht so, diese schönen Krystalle enthalten in der Regel eine gelbe Materie, von welcher sie sich nur mit der äufsersten Schwierigkeit trennen lassen. Diese Materie scheint mit dem weifsen Körper zu krystallisiren, denn wenn man vollkommen farblose Krystalle, durchsichtig wie Bergkrystall, in Wasser auflöst, und im Wasserbade zur Trockne abdampft, so findet sich der weifse Rückstand stets von Spuren der gelben Materie durchsetzt. Man könnte denken, dafs dieselbe ein Zersetzungsproduct sey, folgender Versuch scheint jedoch dagegen zu sprechen. Ich löste nämlich ein offenbares Gemenge der beiden Substanzen in Wasser, fällte mit Alkohol und erhielt eine Quantität der weifsen Krystalle, welche unter dem Mikroskope nicht eine Spur der gelben Materie sehen liefs, und doch war auch in der Mutterlauge nichts davon zurückgeblieben. Durch dieses Verhalten wurde das Studium des weifsen Körpers aufserordentlich schwierig und zeitraubend, und es gelang mir nur durch einige Kunstgriffe, mir eine Substanz zu verschaffen, welche bei der Analyse befriedigende Resultate lieferte.

Ich löste eine beträchtliche Menge farbloser, vollkommen durchsichtiger Krystalle in kaltem destillirtem Wasser, und dampfte die Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale auf dem Wasserbade ab. Wenn man aufmerksam das Fortschreiten der Verdampfung verfolgt, so sieht man, wie sich bei einem gewissen Zeitpunkte an dem Rande der Flüssigkeit Nadeln zu bilden anfangen. Wenn man in diesem Moment die Schale von dem Wasserbade nimmt und erkalten läfst, so beobachtet man, wie sich nach einigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit mit einer beträchtlichen Masse von Nadeln erfüllt, deren Spitzen an der Schale festhängen, so dafs man die Mutterlauge mit Leichtigkeit

abgiefsen kann. Die Nadeln, welche in der Schale zurückbleiben, sind vollkommen ausgebildet, und von einer wahrhaft bemerkenswerthen Schönheit. Sie brauchen nur noch zwischen Fliefspapier gepresst und bei 100° getrocknet zu werden, um sie der Analyse unterwerfen zu können. Ich habe von diesem Körper eine grofse Anzahl von Analysen gemacht allein nur die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Krystalle gaben befriedigende Resultate, welche ich in Folgendem mittheile:

I. 0,3445 Grm. der bei 100° getrockneten Nadeln hinterliefsen 0,2005 Grm. = 58,18 pC. Platin.

0,6124 Grm. Substanz gaben 0,2114 Grm. Wasser = 3,83 pC. Wasserstoff.

0,4994 Grm. Substanz gaben 0,4213 Grm. Chlorsilber = 20,81 pC. Chlor.

II. 0,333 Grm. Substanz einer anderen Bereitung, unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet, hinterliefsen 0,1949 Grm. = 58,52 pC. Platin.

0,7023 Grm. Substanz gaben 0,24 Grm. Wasser = 3,79 pC. Wasserstoff.

0,3975 Grm. Substanz gaben 0,335 Grm. Chlorsilber = 20,90 pC. Chlor.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Pt\ N_2\ H_6\ Cl$$

wie sich aus folgender vergleichenden Zusammenstellung ergiebt.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
1 Aeq. Platin	1233,26	58,58	58,18	58,52
2 — Stickstoff	354,06	16,83	„	„
6 — Wasserstoff	75,00	3,56	3,83	3,79
1 — Chlor	442,65	21,03	20,81	20,90
	2104,97	100,00.		

Das Pulver des beschriebenen Körpers ist weifs wie Schnee. Die Krystalle stellen leicht zerbrechliche Nadeln mit vier Seiten-

flächen dar, sie sind wie bereits bemerkt, vollkommen farblos und durchsichtig, wie der schönste Bergkrystall. Sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben, ihr Geschmack ist rein salzig. Sie lösen sich nur wenig in gewöhnlichem, gar nicht in absolutem Alkohol auf. Mit den kohlensauren Alkalien fängt dieser Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur an sich zu ersetzen; die Zersetzung vollendet sich augenblicklich, wenn man die Mischung auf 40 — 50° erhitzt, auf der einen Seite bilden sich salzsaure Alkalien, auf der andern Seite entsteht das kohlensaure Salz einer Platinbasis:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O.$$

Bringt man den weifsen Körper mit Platinchlorür zusammen, so entsteht augenblicklich das grüne Magnus'sche Salz. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Umsetzung:

$$\underbrace{Pt\ N_2\ H_6\ Cl}_{\text{Weifser Körper.}} + Pt\ Cl = 2\ \underbrace{Pt\ N\ H_3\ Cl}_{\text{Grünes Salz v. Magnus.}}$$

Das grüne Salz, welches man auf diesem Wege erhält, ist von ausgezeichneter Schönheit. Es scheint mir in hohem Grade wahrscheinlich, dafs dieses Salz stets in Folge einer ähnlichen Umsetzung gebildet wird.

Läfst man Kaliumamalgam auf den weifsen Körper einwirken, so bildet sich Chlorkalium und ein Amalgam, welches ein schwarzes Pulver darstellt, und Quecksilber, Platin und eine grofse Menge Ammoniak enthält. Ich bedaure, dafs mir nicht Zeit genug blieb um diese bemerkenswerthe Erscheinung einer sorgfältigeren Prüfung unterziehen zu können. Wahrscheinlich erfolgt die Umsetzung nach der folgenden Gleichung:

$$Pt\ N_2\ H_6\ Cl + Hg\ K = Pt\ N_2\ H_6\ Hg + K\ Cl.$$

Alsdann würde die mit dem Quecksilber vereinigte Verbindung $Pt\ N_2\ H_6$ die Rolle eines wahren Metalles spielen. Für den Augenblick wage ich nicht, mich mit Bestimmtheit für diese Ansicht zu entscheiden, Alles vereinigt sich indessen, um sie in hohem Grade wahrscheinlich zu machen.

Bringt man den weifsen Körper mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure zusammen, so entsteht eine Reihe von Salzen, in denen sich keine Spur von Chlor mehr vorfindet. Die Umsetzung ist in hohem Grade einfach, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$Pt\,N_2\,H_6\,Cl + S\,O_3, H\,O = Pt\,N_2\,H_6\,O, S\,O_3 + H\,Cl.$$

Ehe ich zur Beschreibung dieser Verbindungen übergehe, will ich noch einer der bemerkenswerthesten Eigenschaften des weifsen Körpers gedenken. Man mufs sich erinnern, dafs derselbe durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die gelbe Substanz erzeugt wurde, es ist ferner bemerkt worden, dafs derselbe mit der gröfsten Leichtigkeit die Hälfte seines Ammoniaks an Platinchlorür abtritt, und auf diese Weise zur Bildung einer Substanz (des Magnus'schen Salzes) Veranlassung giebt, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie der gelbe Körper. Alle diese Facta zusammengenommen, sowie die Ammoniakentwicklung, welche man beobachtet, wenn der weifse Körper erhitzt wird, veranlassten mich zu versuchen, ob sich die gelbe Substanz nicht direct durch die Einwirkung der Wärme aus dem weifsen Körper erzeugen liefse. Ich brachte zu dem Ende eine Quantität dieser Materie in einer Eprouvette in ein Oelbad, dessen Temperatur ich vermittelst eines eingetauchten Thermometers verfolgte. Bei 220° begann eine reichliche Ammoniakentwicklung, welche sich bis zu 240° noch beträchtlich vermehrte. Nachdem die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, löste ich das in der Eprouvette zurückgebliebenn Pulver in siedendem Wasser; beim Erkalten setzte die Lösung kleine gelbe, nicht vollkommen durchsichtige Krystalle ab, deren Form sich selbst unter dem Mikroskope nicht erkennen liefs. Nach einer zweiten Krystallisation lieferte die in Rede stehende Substanz die folgenden analytischen Resultate:

0,344 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, hinterliefsen 0,224 Grm. = 65,11 pC. Platin.

0,6007 Grm. Substanz gaben 0,114 Grm. Wasser = 2,10 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen stimmen auf eine so befriedigende Weise mit der Formel:

$$Pt\ Cl\ N\ H_3$$

dafs mir weitere Analysen entbehrlich schienen, zumal auch alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Productes mit denen der früher zufällig erhaltenen Substanz sich vollkommen gleich erwiesen.

Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dafs sich der gelbe Körper erst etwa bei 270° zersetzt. Die Darstellung desselben, selbst im Grofsen, bietet demnach keine Schwierigkeiten. Man braucht in der Thât den weifsen Körper nur zu pulvern, und dann in einem Sandbade auf eine Temperatur von 220 — 270° und selbst drüber hinaus zu erhitzen, wenn man nur Sorge trägt, die Masse beständig mit einer Pistille umzurühren und die Schale schnell vom Feuer zu entfernen, sobald man Dämpfe von Salmiak sich bilden sieht. Man kann auf diese Weise grofse Mengen dieser Substanze erhalten, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen. Die Ammoniakentwicklung und das Erscheinen von Salmiakdämpfen giebt in der That das beste Thermometer ab.

Ich habe noch hinzuzufügen, dafs man die gelbe Substanz auch jedesmal erhält, wenn man die weifse Verbindung oder den Reiset'schen Körper bei Gegenwart einer grofsen Menge von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne abdampft. Es bildet sich Salmiak und eine gelbe Substanz, welche mir bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,3405 Grm. Substanz hinterliefsen 0,2212 Grm. = 64,96 pC. Platin.

0,4368 Grm. Substanz gaben 0,0866 Grm. Wasser = 2,2 pC. Wasserstoff.

Ich will mich für den Augenblick nicht länger bei dieser

bemerkenswerthen wechselseitigen Beziehung zwischen dem gelben und weifsen Körper aufhalten; ich komme hierauf zurück, sobald ich einige Thatsachen auseinandergesetzt habe, welche mir noch zu beschreiben bleiben.

Ich beginne mit den Salzen, welche man durch die Einwirkung der Säuren auf den weifsen Körper erhält.

Schwefelsaures Salz der Platinbasis.

$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ SO_3$.

Dieses Salz bildet sich ganz einfach beim Vermischen einer kalten Lösung des weifsen Körpers mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration. Mit jedem Tropfen Schwefelsäure, welchen man in die Auflösung giefst, sieht man eine Menge kleiner, glänzender Schuppen von ausgezeichneter Schönheit niederfallen. Diese Krystalle, welche das Licht sehr stark zerstreuen, und in vielen Beziehungen dem Cholsterin nicht unähnlich sind, enthalten höchst wahrscheinlich zwei Aequivalente Säure auf ein Aeq. Basis. Ich sage wahrscheinlich, da sie, wie es scheint, nur in dem Medium existiren können, in welchem sie sich bilden. Alle Versuche, sie im Zustand der Reinheit zu isoliren, scheiterten an der Leichtigkeit, mit welcher Alkohol, noch mehr aber Wasser ihnen einen Theil ihrer Schwefelsäure entzieht. Die zahlreichen Analysen, welche ich mit diesem Salze anstellte, führten mich zu keinem befriedigenden Resultate, aufser der Ueberzeugung der Existenz eines sauren Salzes und der Unmöglichkeit es rein erhalten. Ich ging daher zu dem neutralen Salze über, dessen Darstellung mit keinen Schwierigkeiten verbunden ist. Es genügt, die beschriebenen Schuppen in Wasser zu lösen; das neutrale Salz ist bei weitem weniger löslich als das saure, und scheidet sich beim Abkühlen beinahe vollständig in Gestalt sehr regelmäfsiger Quadratoctaëder ab, welche nochmals umkrystallisirt, mir bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

0,242 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle hinterliefsen 0,1315 Grm. = 54,33 pC. Platin.

0,248 Grm. Salz hinterliefsen 0,135 Grm. = 54,42 pC. Platin.

0,410 Grm. Salz gaben 0,1325 Grm. Wasser = 3,59 pC. Wasserstoff.

0,5716 Grm. Salz gaben 0,1756 Grm. Wasser = 3,41 pC. Wasserstoff.

0,4567 Grm. Salz gaben bei der Behandlung mit Chlorbarium 0,296 Grm. schwefelsauren Baryts = 22,2 pC. Schwefelsäure.

0,4065 Grm. Salz mit salpetersaurem Baryt gefällt, gaben 0,264 Grm. schwefelsauren Baryts = 22,33 pC. Schwefelsäure.

Zur Analyse dienten zwei Salze von verschiedener Bereitung; die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel:

$$Pt\,N_2\,H_6\,O,\,S\,O_3$$

			Theorie				Versuch		
1	Aeq.	Platin	1233,26	-	54,48	-	54,33	-	54,42
2	—	Stickstoff	354,06	-	15,64	-	»	-	»
6	—	Wasserstoff	75,00	-	3,31	-	3,59	-	3,41
1	—	Sauerstoff	100,00	-	4,43	-	»	-	»
1	—	Schwefelsäure	501,18	-	22,14	-	22,33	-	22,20
			2263,50	-	100,00.				

Als Pulver ist dieses Salz weifs wie Schnee, im krystallisirten Zustande stellt es sehr regelmäfsige, farblose, vollkommen durchsichtige Quadratoctaëder dar, welche eine solche Gröfse erreichen, dafs man die Winkel mit gröfster Leichtigkeit messen könnte, zumal die Facetten sehr rein und ausgebildet sind. Die Krystalle lösen sich in ihrem fünfzig- bis sechszigfachen Gewichte siedenden Wassers, in kaltem Wasser sind sie nur wenig löslich, vollkommen unlöslich in gewöhnlichem Alkohol, und durchaus ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Das Salz löst sich in verdünnter Schwefelsäure, und setzt sich nach gelindem Abdampfen beim Erkalten aus dieser Lösung in Gestalt der schon erwähnten Schuppen wieder ab. Concentrirt man

die Flüssigkeit stärker, so erscheinen alsbald eine Menge blutrother Nadeln auf der Oberfläche derselben. Vergeblich hab' ich mich bemüht, diese Krystalle zu isoliren, sie gehen aufserordentlich schnell wieder in die Schuppen über. Bei noch stärkerem Eindampfen verwandelt sich das Salz in eine schwarze Masse, aus welcher sich durch Zusatz von Wasser eine beträchliche Menge von Platin ausscheidet.

Salpetersaures Salz der Platinbasis.

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ N\,O_5.$$

Die Darstellung gleicht vollkommen der des schwefelsauren Salzes. Beim Vermischen einer Lösung des weifsen Körpers mit Salpetersäure schlagen sich kleine farblose Nadeln nieder, welche mit Alkohol gewaschen, und in siedendem Wasser wieder aufgelöst, nach gelindem Abdampfen beim Erkalten kleine biegsame Nadeln liefern, die zart anzufühlen, vollkommen farblos und durchsichtig sind. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,2605 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle hinterliefsen 0,131 Grm. = 50,28 pC. Platin.

0,3225 Grm. Salz hinterliefsen 0,1625 Grm. = 50,38 pC. Platin.

0,5447 Grm. Salz gaben 0,1602 Grm. Wasser = 3,26 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der dem schwefelsauren Salze correspondirenden Formel:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ N\,O_5$$

wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Zahlen ergiebt.

	Theorie			Versuch		
1 Aeq. Platin	1233,26	— 50,55	—	50,28	—	50,38
3 — Stickstoff	531,09	— 21,77	—	„	—	„
6 — Wasserstoff	75,00	— 3,07	—	3,26	—	„
6 — Sauerstoff	600,00	— 24,61	—	„	—	„
	2439,35	— 100,00.				

Dieses Salz ist ungefähr in seinem zehnfachen Gewichte siedenden Wassers löslich. Beim Erhitzen verpitscht es wie Schiefspulver. Die Platinbestimmung mufste defshalb in einer Röhre von wenigstens einem Decimeter Länge vorgenommen werden. Die Eigenschaften dieses Salzes sind in hohem Grade bemerkenswerth; ich habe mir vorgenommen sie ganz speciell zu studiren, wefshalb ich sie im Augenblick nur flüchtig berühren will. Erhitzt man es bei Gegenwart von Weingeist mit Salpetersäure zum Sieden, so entwickelt sich ein Dampf, welcher den Geruchssinn ausserordentlich angreift und die Augendrüsen in hohem Grade reizt, während sich eine weifse, in's Gelbe spielende Substanz absetzt, welche in Wasser durchaus unlöslich ist. Diese Substanz, für deren Reinheit ich jedoch nicht einstehen kann, enthält 46,5 pC. Platin und 2,9 pC. Wasserstoff; sie löst sich in Salpetersäure unter Bildung einer krystallinischen Materie, welche nichts gemein zu haben scheint mit allen den Körpern, welche ich bis jetzt Gelegenheit gehabt habe zu erwähnen. Bringt man eine Lösung des salpetersauren Salzes in verdünnter Salpetersäure mit dem erwähnten Dampfe (besonders wenn er sich condensirt hat) zusammen, so verwandelt es sich in einen blauen Körper, welchen man mit dem künstlichen Ultramarin verwechseln könnte.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dafs die Verbindungen der Oxalsäure, sowie der meisten übrigen Säuren mit den Alkalien, den weifsen Körper zersetzen, und die Bildung einer Reihe von Salzen veranlassen, welche keine Spur Chlor mehr enthalten. Alle diese Erscheinungen beruhen auf nichts anderem als ganz einfachen doppelten Zersetzungen, bei welchen wie im Allgemeinen die gegenseitigen Verwandschaften der in Wirkung tretenden Körper sich geltend machen.

Den weifsen Körper, den ich beschrieben habe, und welcher, wie man sieht, dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das angebliche Radical des Herrn Reiset besitzt, mit welchem es

auch bis auf wenige Ausnahmen alle Eigenschaften theilt, ist demnach nichts anderes als die Chlorverbindung derselben Basis, welcher wir im schwefelsauren und salpetersauren Salze begegnet sind, und verhält sich gegen Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, wie viele andere Chlorüre, welche weiter anzuführen nicht nöthig ist. Auch läfst sich dieses Chlor nicht nur durch die angeführten Säuren mit der gröfsten Leichtigkeit ersetzen, sondern durch alle anderen Körper, welche sich wie Chlor verhalten und fähig sind Verbindungen hervorzubringen von geringerer Löslichkeit als die Chlorverbindung selbst. Durch reines Jod z. B. wird diese Verbindung zersetzt, ebenso durch Mellonkalium.

Als Radical der beschriebenen Reihe von Salzen hat man also die Verbindung

$$Pt\ N_2\ H_6$$

zu betrachten, welche ich als Amalgam erhalten zu haben glaube, und die Salze dieses Radicals nehmen allgemein folgende Form an:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ \overline{A}$$

wo $\overline{A}$ jede beliebige Säure vorstellt.

Es wäre überflüssig noch besonders darauf aufmerksam machen zu wollen, dafs die Formeln, welche ich für meine Salze aufgestellt habe, vollkommen mit denen übereinstimmen, welche Berzelius in seinem Jahresbericht (1842) für die Reiset'schen Körper gegeben hat.

Diese Uebereinstimmung schien mir besonders nach einer vergleichenden Prüfung der beiden Körper, welche den Ausgangspunkt unserer Verbindungen bilden, so bemerkenswerth, dafs ich mich nicht enthalten konnte, einen Theil der Untersuchung des Herrn Reiset zu wiederholen. Ich beeile mich zu erklären, dafs meine Resultate die Formeln des Herrn Reiset auf eine für mich in hohem Grade schmeichelhafte Weise bestätigen.

Ehe ich jedoch zu meinen Versuchen übergehe, kann ich nicht umhin, noch einige Worte über die Darstellung des Mag-

nus'schen Salzes, so wie der Reiset'schen Verbindungen, welche daraus entstehen, voraus zu schicken, indem sich diese Vorbemerkungen aufs engste an einige Fragen anschliefsen, welche ich in der Folge in Erwägung zu ziehen beabsichtige.

Man erinnere sich jetzt der Details, welche ich besonders hervorhob, als von der directen Darstellung der gelben Substanz die Rede war, und man wird eine klare Einsicht in die Bildungsweise des grünen Magnus'schen Salzes gewinnen. Ich bemerkte an jenem Orte, dafs dieses Salz weit davon entfernt ist, ein unmittelbares Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür zu seyn. Die Bildung der gelben Substanz und des weifsen Körpers, welcher durch die Einwirkung des Ammoniaks daraus entsteht, scheinen mir dieses Factum über jeden Zweifel zu erheben. Läfst man diese Annahme gelten, so folgt daraus natürlich, dafs das grüne Magnus'sche Salz nichts Anderes ist als das Product der Vereinigung meines weifsen Chlorürs mit Platinchlorür:

$$\underbrace{Pt\ N_2\ H_6,\ Cl}_{\text{Chlorür der Platinbasis.}} + Pt\ Cl = \underbrace{2\ Pt\ N\ H_3\ Cl}_{\text{Magnus'sches Salz.}}$$

Das Verfahren, welches man bei der Darstellung einzuhalten hat, wird demnach sehr einfach, man braucht der Mutterlauge, aus welcher das Chlorür abgeschieden worden ist, nur eine neue Quantität Platinchlorür hinzuzusetzen, um augenblicklich die Bildung des Magnus'schen Salzes hervorzurufen. Man könnte meiner Theorie den Einwurf machen, dafs sich mitunter eine grünliche Substanz auch ohne Zusatz von Platinchlorür bildet. Diese Substanz ist aber offenbar ein Gemenge, über dessen Natur ich mich im Augenblick allerdings keineswegs auszusprechen wage, das jedoch durchaus verschieden ist von dem Magnus'schen Salze, welches man in so schönen Nadeln erhält, wenn man Platinchlorür in kleinen Quantitäten der Mutterlauge zugiefst, aus welcher das weifse Chlorür erhalten wurde.

Das auf diesem Wege bereitete Salz eignet sich nach dem

Waschen vollkommen zur Darstellung des Reiset'schen Körpers. Man braucht es nur unter Mitwirkung der Wärme der Action des Ammoniaks auszusetzen und dieses nach Mafsgabe des Verdampfens zu erneuen, bis sich alles aufgelöst hat. Die auf diese Weise gewonnene Flüssigkeit liefert beim Abdampfen bis zur Trockne eine Substanz, die sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe löst, und nach einer gelinden Verdampfung beim Abkühlen in vierseitigen Nadeln anschiefst, welche nur nochmals umkrystallisirt zu werden brauchen, um den höchsten Grad der Reinheit zu erlangen. Die Krystalle sind in diesem Zustande rein strohgelb und vollkommen durchsichtig. Die Darstellung dieses Körpers ist also sehr einfach, indessen mufs bemerkt werden, dafs man sich bei derselben statt des Aetzammoniaks nicht des kohlensauren Ammoniaks bedienen darf, wie diefs für viele ähnliche Fälle zulässig ist. Das grüne Salz löst sich zwar ebenso leicht in kohlensaurem Ammoniak auf, allein man erhält alsdann den Reiset'schen Körper stets mit einem Pulver verunreinigt, welches mit den Säuren aufbraufst und von dem es sich nur schwierig befreien läfst.

Die Analyse des Reiset'schen Körpers lieferte die folgenden Resultate:

0,7777 Grm. Substanz hinterliefsen 0,4535 Grm. = 58,31 pC. Platin.

0,3938 Grm. Substanz hinterliefsen 0,2244 Grm. = 58,27 pC. Platin.

0,704 Grm. Substanz gaben 0,2244 Grm. = 3,85 pC. Wasserstoff.

0,5486 Grm. Substanz gaben 0,1971 Grm. Wasser = 3,99 pC. Wasserstoff.

0,4683 Grm. Substanz gaben durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 0.3986 Grm. Chlorsilber = 20,99 pC. Chlor.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$Pt\ N_2\ H_6\ Cl.$

	Theorie				Versuch		
1 Aeq. Platin	1233,26	—	58,58	—	58,31	—	58,27
2 — Stickstoff	354,06	—	16,83	—	„	—	„
6 — Wasserstoff	75,00	—	3,56	—	3,85	—	3,99
1 — Chlor	442,65	—	21,03	—	„	—	20,99
	2104,97	—	100,00.				

Da dieser Körper nicht nur dieselbe Zusammensetzung hat wie mein Chlorür, sondern auch mit Ausnahme der Farbe, welche stets mehr oder weniger strohgelb ist, und einer etwas geringeren Löslichkeit in Wasser und Alkohol, alle Eigenschaften desselben theilt, so will ich mich dabei nicht länger aufhalten, und sogleich zur Analyse des schwefelsauren und salpetersauren Salzes übergehen.

Schwefelsaures Salz der Reiset'schen Platinbasis.

$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ S\ O_3.$

Ich erhielt dieses Salz in Gestalt von stets gelbgefärbten, aber vollkommen durchsichtigen Quadratoctaëdern durch einfache Behandlung des Reiset'schen Körpers mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration. Ich umging auf diese Weise die Methode des Herrn Reiset, welche, wie bereits zu Anfang dieser Abhandlung bemerkt wurde, in der Behandlung des Radicales mit schwefelsaurem Silberoxyd besteht. Meine Darstellungsweise zeigt aufs evidenteste, dafs die vereinte Wirkung von Säure und Silberoxyd zur Erzeugung dieses Salzes keineswegs erforderlich ist.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

0,5443 Grm. Salz hinterliefsen 0,295 Grm. = 54,19 pC. Platin.

0,539 Grm. Salz gaben 0,1845 Grm. Wasser = 3,80 pC. Wasserstoff.

0,502 Grm. Salz gaben 0,1687 Grm. Wasser = 3,73 pC. Wasserstoff.

0,5258 Grm. Salz gaben mit salpetersaurem Baryt gefällt 0,3395 Grm. schwefelsauren Baryt = 22,20 pC. Schwefelsäure.

0,361 Grm. Salz gaben mit Chlorbarium gefällt 0,2305 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,95 pC. Schwefelsäure.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ S\ O_3$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	Theorie		Versuch	
1 Aeq. Platin	1233,26	54,48	54,19	„
2 — Stickstoff	334,06	15,64	„	„
6 — Wasserstoff	75,00	3,31	3,80	3,73
1 — Sauerstoff	100,00	4,43	„	„
1 — Schwefelsäure	501,18	22,14	22,20	21,95
	2263,50	100,00.		

Salpetersaures Salz der Reiset'schen Platinbasis.

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ N\ O_5.$$

Die Darstellung dieser Verbindung ist der des schwefelsauren Salzes vollkommen analog; sie besteht in der einfachen Behandlung des Reiset'schen Körpers mit Salpetersäure. Was die Eigenschaften derselben anlangt, so stimmen sie mit denen des Nitrates meiner Basis vollkommen überein, ausgenommen die gelbe Färbung, welche erstere stets und immerdar begleitet. Ebenso besitzen beide dieselbe procentische Zusammensetzung, wie sich aus den folgenden analytischen Resultaten ergiebt:

0,5236 Grm. Salz hinterliefsen 0,2635 Grm. = 50,32 pC. Platin.

0,3031 Grm. Salz hinterliefsen 0,1532 Grm. = 50,54 pC. Platin.

0,4812 Grm. Salz gaben 0,1392 Grm. Wasser = 3,21 pC. Wasserstoff.

0,4774 Grm. Salz gaben 0,1385 Grm. Wasser = 3,20 pC. Wasserstoff.

0,5302 Grm. Salz gaben in einer Atmosphäure von Kohlensäure verbrannt 99 C.C. Stickgas bei 11° C. und 331''' Bar. = 21,68 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ N\ O_3.$$

	Theorie				Versuch		
1 Aeq. Platin	1233,26	—	50,55	—	50,32	—	50,54
3 — Stickstoff	531,09	—	21,77	—	21,68	—	„
6 — Wasserstoff	75,00	—	3,07	—	3,21	—	3,20
6 — Sauerstoff	600,00	—	24,61	—	„	—	„
	2439,35	—	100,00.				

Indem ich nach der Methode des Herrn Reiset das schwefelsaure Salz mit kaustischem Baryt behandelte, erhielt ich nach einigen Versuchen eine Auflösung, in welcher durch Reagentien weder Schwefelsäure noch Baryt angezeigt wurde. Diese Auflösung ist in hohem Grade kaustisch, auf die Zunge gebracht hinterläfst sie einen rothen Fleck, wie Kali oder Natron unter denselben Umständen. Sie schlägt aus Silbersalzen das Metall in der Form von Oxyd nieder; mit den Säuren erzeugt sie augenblicklich Salze. Die Platinbasis ist sehr löslich in Wasser, wenig löslich dagegen in Alkohol und besitzt die Fähigkeit, aus diesen beiden Flüssigkeiten zu krystallisiren. Sie zieht mit solcher Begierde Kohlensäure aus der Luft an, dafs es beinahe unmöglich ist, sie rein darzustellen. Die Analyse einer für ziemlich rein gehaltenen Probe dieser Basis ergab 62,68 pC. Platin, 3,77 pC. Wasserstoff und die enorme Quantität von 11,64 pC. Kohlensäure. Ich suchte sie daher über einem Wasserbade in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu trocknen, allein auch diese Methode führte nicht zum Ziele, indem sich stets eine gröfsere oder geringere Menge bemerklich zersetzte.

Die in der vorstehenden Abhandlung enthaltenen Thatsachen beweisen auf's evidenteste die Existenz zweier Körper, eines

grünen und eines gelben, deren Zusammensetzung gleich ist, und welche sich auf eine analoge Weise gegen Ammoniak verhalten, indem sie stets die Bildung zweier Verbindungen, einer gelben und einer weifsen, veranlassen, welche ebenfalls einerlei procentische Zusammensetzung besitzen.

Welche Vorstellung kann man sich von diesen beiden Körpern machen? Hat man sie als dieselbe Substanz zu betrachten, welche fähig wäre, in zwei verschiedenen Zuständen aufzutreten oder mufs man sie als zwei ihrer Natur nach verschiedene Materien betrachten? Mit andern Worten: besitzen der gelbe und der grüne Körper dieselbe moleculäre Constitution? Und wenn man diese Frage verneinend beantworten müfste, welche Constitution liefse sich für ihre Abkömmlinge annehmen?

Die Lösung dieser Fragen ist mit Schwierigkeiten verbunden, welche ich in ihrer vollsten Bedeutung erkenne, zumal bei dem gegenwärtigen Zustande meiner Arbeit, welche weit davon entfernt ist, abgeschlossen zu seyn. Indessen will ich mich keineswegs unter den Schutz der Isomerie flüchten; diese ist meiner Ansicht nach ein leerer Name, dem keine Bedeutung irgend welcher Art beizumessen ist, sondern ich will ohne Rückhalt diejenige Ansicht darlegen, welche mir die wahrscheinlichste dünkt, und welche sich aufserdem auf Thatsachen stützt, deren Wahrheit man schwerlich angreifen dürfte.

Ich glaube dargethan zu haben, dafs die gelbe Substanz das einzige unmittelbare Product ist, welches sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür bildet, und dafs das Magnus'sche Salz sich erst durch weitere Action des Platinchlorürs auf meinen weifsen Körper bildet. Läfst man diefs gelten, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs das Magnus'sche Salz nichts anderes ist, als eine eigenthümliche Verbindung meines weifsen Körpers mit Platinchlorür zu gleichen Aequivalenten:

$$Pt\ N_2\ H_6\ Cl + Pt\ Cl$$

also wenn man will ein Doppelchlorür. Durch Aufnahme von 2 Aeq. Ammoniak würde dieses Doppelchlorür in den andern Körper übergehen:

$$Pt\,N_2\,H_6\,Cl,\,Pt\,Cl + 2\,N\,H_3.$$

Diese Hypothese scheint mir die wahrscheinlichste und die einzige, welche die stufenweise Bildung der verschiedenen Körper erklärt. Nicht destoweniger bedarf es eines erschöpfenden Studiums der Eigenschaften derselben, um diesen Gegenstand vollkommen aufzuklären.

Jetzt noch einige Worte über eine neue Reihe von Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist, welche mir aber die Beachtung der Chemiker zu verdienen scheinen. — Leitet man durch eine Auflösung von Platinchlorid einen Strom schwefliger Säure, bis sich aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Salmiak nichts mehr niederschlägt und überläfst dieselbe alsdann in einer wohlverkorkten Flasche mehrere Tage sich selbst, so bilden sich bei Behandlung mit Ammoniak wenigstens drei Körper, in welchen das Chlor vollständig durch schweflige Säure ersetzt ist.

Der eine dieser Körper ist beinahe unlöslich in Wasser, der andere löst sich leichter und krystallisirt beim Erkalten in Gestalt kleiner farbloser, vollkommen durchsichtiger Nadeln, welche sich sternförmig an den Wänden der Schale vereinigen. Der dritte endlich ist in Wasser in hohem Grade löslich, er krystallisirt nicht, sondern setzt sich beim Abdampfen in Gestalt eines weifsen Pulvers ab. In Berührung mit Chlorwasserstoffsäure verlieren alle diese Körper ihre schweflige Säure, es bilden sich Chlorüre, welche nichts mit den bereits beschriebenen gemein zu haben scheinen. Die beiden ersten schiefsen in stark glänzenden Krystallen von citronen- und orangegelber Farbe an. Das dritte Chlorür setzt sich in Gestalt eines gelben Pulvers ab, welches viel Aehnlichkeit mit meinem gelben Körper hat. Ich werde bald auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Die Versuche, welche die vorstehende Abhandlung enthält, sind sämmtlich in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig angestellt worden; ich brauche nicht hinzuzufügen, dafs ich mich ohne Unterbrechung seines gütigen Rathes zu erfreuen hatte. Möge er mir gestatten, ihm öffentlich meinen Dank darzubringen, nicht *allein* für die Theilnahme, welche er meiner Untersuchung *angedeihen* liefs, sondern auch für die Güte, mit welcher er *mich* während meines Aufenthaltes in Giefsen überhäuft hat.

Ueber Pflanzenschleim und Bassorin;
von Dr. *C. Schmidt.*

Unter der Bezeichnung Pflanzenschleim, Traganthstoff, Cerasin, Prunin u. s. w., wurden bisher eine Menge verschiedenartiger, reiner und unreiner Substanzen zusammengefafst, die kaum mehr als eine untergeordnete physikalische Eigenschaft, den eigenthümlich schleimigen Aggregatzustand mit einander gemein hatten. Von der chemischen Constitution war, mit Ausnahme des Arabins, bis auf Mulder's Untersuchung so gut wie gar nichts bekannt, man müfste denn eine Unzahl überflüssiger Reactionen mit unreinen Substanzen gegen neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und andere Salze dahin zählen, die mehr Verwirrung in unsere Kenntnisse über diese Substanzen brachten, als wenn nichts darüber veröffentlicht worden wäre.

Mulder (Natuur en Scheikundig Archief 1837 St. 4 und *Bulletin* d. scienc. phys. et nat. de Neerlande 1838 pag. 35; im Auszuge Liebig und Wöhler, Annal. XXVII pag. 283 — 287) endlich unternahm die *wissenschaftliche* Bearbeitung dieses Gegenstandes. Er identificirte darin sämmtliche, hierher gehörige Stoffe mit der gleichzeitig von ihm untersuchten Pectinsäure, und

in der That stimmen seine mitgetheilten Analysen ziemlich mit den für Pectinsäure gefundenen Zahlen überein.

Der Umstand, dafs in dem Salep und Traganth, den Hauptrepräsentanten des Bassorins, Stärkmehl neben mehreren, in Wasser löslichen und unlöslichen Salzen enthalten ist, ein Umstand, den, wie es scheint, Mulder nicht in Betracht gezogen, veranlafste mich, auf den Wunsch des Hrn. Prof. Liebig's, durch seinen freundlichen Rath unterstützt, die Untersuchung dieser Stoffe von neuem aufzunehmen.

Ziemlich allgemein pflegte man schon in neuerer Zeit die sog. indifferenten Stoffe: Zucker, Gummi, Stärkmehl, Holzfaser, Schleim, Bassorin, Pectin, in zwei Hauptgruppen zusammen zu fassen, deren Feststellung und genauere Definition namentlich für die Pflanzenphysiologie von grofser Wichtigkeit ist, nämlich:

1) in solche, die Kohlenstoff plus Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser enthalten;

2) solche, die mehr oder weniger Sauerstoff enthalten, als diesem Verhältnifs entspricht.

Es sey mir erlaubt, die Ersteren allgemein im Verlauf dieser Abhandlung als Kohlenhydrate zu bezeichnen.

Wohin gehört nun Pflanzenschleim und Bassorin?

Mulder rechnet sie zur zweiten Abtheilung — den Resultaten meiner Untersuchung zufolge ist ihnen durchaus der Platz in der ersten Gruppe anzuweisen.

Das Resultat war schon vom physiologischen Standpunkt aus mehr als wahrscheinlich. Die Entwickelungsgeschichte der Scheinknollen unserer einheimischen Orchideen, wie Orchis-Morio, militaris u. s. w. (getrocknet die sog. Salapwurzeln) mag als Beleg dienen. Wir finden hier im frühesten Zustande einen homogenen Schleim, sehen aus diesem während der Vegetation der Knollen nach und nach immer mehr feinkörniges Stärkmehl sich bilden, gewissermafsen krystallisiren, das endlich diese Zellen ganz erfüllt, allmälig gegen Ende der Vegetation denselben Pro-

cefs scheinbar rückgängig durchlaufend, sich wieder verflüssigt, so, dafs in dem homogen gelatinösen Zelleninhalte nur noch einzelne Stärkmehlkörnchen deutlich wahrnehmbar bleiben. Haben wir mehr Grund, hier eine blofse Aenderung des Aggregatzustandes, gewissermafsen eine Verflüssigung des Stärkmehls, einen Uebergang aus dem krystallisirten Zustand in den amorphen und umgekehrt, oder ein Austreten und Wiedereintreten von so und so viel Aequivalenten Wasserstoff, nach Mulder, anzunehmen?

Mulder erwähnt in der oben citirten Abhandlung, dafs eine Auflösung (Aufquellung?) von Salep mit Kali gekocht, nach dem Erkalten eine Gallerte bilde, die noch schöner werde, wenn man vor dem Kochen mit Kali etwas Chlorcalcium zusetze — das Chlor verbände sich in diesem Fall mit dem Kalium und der Kalk mit dem Schleim, was nach dem Erkalten eine Gallerte von pectinsaurem Kalk liefere.

Die Theorie ist sehr einleuchtend — wird sie aber durch die Erfahrung bestätigt?

Kocht man Stärkmehl mit Wasser und Kali, so erhält man eine heifs schön klare, ziemlich dünnflüssige, beim Erkalten opalisirende, dickerwerdende, doch nicht gelatinirende Lösung. Setzt man jedoch kochendem Stärkmehlkleister einige Tropfen Chlorcalciumlösung und dann etwas verdünnte kohlensäurefreie Kalilösung zu, so gelingt es bei einer gewissen Verdünnung, eine Art Gelatine zu erhalten, die jedoch nichts als mit dem frisch gefällten Kalkhydrat niederfallendes, contrahirtes, früher aufgequollen, suspendirt gewesenes Stärkmehl ist, oder, wenn man dann will, eine chemische Verbindung von Kalk mit Stärkmehl darstellt.

Fast dasselbe findet beim Salepschleim statt, der überdiefs, wie man sich unter dem Mikroskop bei Anwendung von Jod leicht überzeugen kann, eine nicht unbedeutende Menge Stärkmehl enthält. Nie ist es mir gelungen, aus Orchisknollen weder

in frischem, noch in getrocknetem Zustande (Salap) pectinsaures Kali zu erhalten, immer wurde die Masse nur etwas dünnflüssiger, klar und blieb beim Erkalten unverändert. Wurde der Schleim vorher mit Chlorcalciumlösung und dann mit Kali gekocht, so schieden sich Klumpen von kohlensaurem Kalk mit Kalkhydrat und vielleicht einer Verbindung von Schleim mit Kalk aus, wie beim Stärkmehl, ohne jemals die charakteristische Bildung des pectinsauren Kalks zu zeigen. Wurde diese klumpig dicke Masse mit Säuren z. B. Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so war der ursprüngliche Schleim auch so unverändert wieder hergestellt, als ob die vorgängige Behandlung mit Alkalien gar nicht stattgefunden hätte; wurde dann mit Säureüberschufs längere Zeit erwärmt, so wurde die Masse dünnflüssig, wasserklar — sie war in eine Lösung von Gummi und Zucker umgewandelt, in der die Menge des letzteren sich beständig auf Kosten des ersteren vergröfserte. Ich glaube daher mit Recht das Resultat des Mulder'schen Versuchs in einem zufälligen Zusammentreffen der oben erwähnten Umstände suchen zu müssen.

Ich erlaube mir, hier noch einige Worte über die von mir befolgte Methode der Untersuchung hinzuzufügen. Das wichtigste Hülfsmittel, um sich der Reinheit einer Substanz zu versichern, war mir das Mikroskop; es diente mir zur Vorprüfung, wie zur Controlle der chemischen Analyse. Ja, es scheint mir jede Untersuchung dieser Art ohne beständige Handhabung desselben unzuverlässig und ohne genügende Garantie, mindestens als sehr unsichere Basis für weitere physiologische Folgerungen. Im Grofsen ausgeführte Reactionen, wie die Einwirkung von Säuren, Alkalien und andere Lösungsmitteln wurden unter dem Mikroskop in derselben Weise wiederholt; ein Blick durch dasselbe erklärte die Resultate so mancher Analyse. Ich habe ferner auf das Studium der Zersetzungsproducte, namentlich der Einwirkung verdünnter Säuren, mehr Werth gelegt, als auf Atomgewichtsbestimmungen mit neutralen oder basichen Blei-

verbindungen, d. h. der durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd erhaltenen Niederschläge, da es fast unmöglich ist, letztere in reinem Zustande zu erhalten. Fast alle Stoffe, insbesondere die meisten Pflanzensäuren und die als Pflanzenleim, Pflanzenalbumin u. s. w. bezeichneten stickstoffhaltigen Substanzen, werden ja bekanntlich durch Bleisalze gefällt, letztere aber, namentlich in Verbindung mit Kohlehydraten und Oelen theils gelöst, theils in Gestalt kleiner Körnchen, finden sich in jeder Pflanzenzelle. Endlich ist phosphorsaurer Kalk ein beständiger Begleiter dieser Substanzen, und die Bildung von phosphorsaurem Bleioxyd unter diesen Umständen unvermeidlich. Ich gehe jetzt zu den einzelnen, von mir untersuchten Stoffen über.

1. *Traganth.*

Schon von Guerin ist im Traganth-Gummi Arabin unterschieden worden. (Aeltere Versuche, so wie die zugehörige Literatur findet sich in Gmelin's Handbuch 3te Aufl. pag. 775 bis 780 sehr vollständig.) Guerin's Angabe wurde von Mulder durch die Analyse von vier Bleiverbindungen (Mulder a. a. O.) widerlegt. Die drei ersten waren durch 24stündige Digestion des Traganth's mit reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Abgiefsen der klaren Lösung und zweimalige Wiederholung dieser Operation, dann durch Fällung jeder Flüssigkeit für sich mit Bleiessig dargestellt worden; die vierte durch Digeriren desselben Traganth's, doch im gepulverten Zustande, mit Wasser und Durchseihen durch Leinwand, (wo nur etwas Stärkmehl und andere Gemengtheile (?) zurückgeblieben seyn sollen), Mischen mit Ammoniak und Fällen mit Bleiessig. Mit Hülfe des Mikroskopes unter Anwendung von Jod überzeugt man sich deutlich von der Gegenwart nicht unbedeutender Mengen Stärkmehl in dem zuletzt erhaltenen Schleim, ja, wenn die ersteren Lösungen nicht sehr verdünnt, ohne Umrühren und unter sehr vorsichtigem Abgiefsen der Lösung von dem aufgequollenen Rückstande

dargestellt wurden, auch in den drei erstern. Leider ist über die Bildungsgeschichte des Tranganths, die allein über diesen Stärkmehlgehalt Auskunft zu geben vermöchte, so gut wie nichts bekannt. Aus Tournefort's etwas roher Abbildung nebst Beschreibung (Voyage du Levant Tom. I. pag. 21), die natürlich dem damaligen Zustande der Pflanzenphysiologie angemessen war, ist wenig zu entnehmen; noch viel weniger aus Link's Mittheilungen (Linnaea Bd. 9 pag. 585), der sich, statt selbst an Ort und Stelle zu untersuchen, den Hergang in Patras erzählen liefs. Offenbar mufs beim Heraustreten des Traganths, vielleicht in Folge gesteigerter Endosmose beim Beginn der Regenperiode, ein Platzen von Zellen stattfinden, deren Inhalt gemeinschaftlich mit dem Secret der benachbarten Zellen durch Intercellular-Räume austritt, und so die unter dem Mikroskop leicht wahrnehmbaren Reste von Zellenmembranen, die Gegenwart von Stärkmehlkörnchen und einer Spur stickstoffhaltiger Substanzen erklärt.

Die Resultate meiner Untersuchungen sind nun folgende:

Einige ausgesucht reine Stücke Traganth wurden längere Zeit bei 100° getrocknet, dazwischen im Porzellanmörser so lange zerrieben und zerstofsen, bis es gelang, sie in ein hinreichend feines Pulver zu verwandeln. Es ist diefs eine der zeitraubendsten und mühseligsten Vorarbeiten. Das Pulver bei 100 — 110° getrocknet, wurde ohne weiteres der Elementar-Analyse unterworfen.

Aschebestimmung:

0,652 Grm. Substanz bei 105 — 110° getrocknet, hinterliefsen 0,018 Asche (gröfstentheils kohlensauren Kalk mit etwas kohlensaurem Kali und phosphorsaurem Kalk) = 2,76 pC., davon ungefähr 1,75 fixe Bestandtheile.

0,721 (= 0,709 aschefrei) gaben mit Kupferoxyd im Sauer-

stoffstrom verbrannt 1,1765 Kohlensäure und 0,382 Wasser, in 100 Thl. demnach:

C = 45,63
H = 6,00
O = 48,37.

Die Substanz enthielt jedoch eine Spur Stickstoff, aufserdem offenbar Kalksalze (Pectinate nach Mulder), es mufste daher ein Weg eingeschlagen werden, sie von beiden frei zu erhalten. Einige ausgesuchte reine Stücke wurden mit reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, 24 Stunden digerirt, die durchscheinend aufgequollene Masse mit Alkohol und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure tüchtig durcheinander geschüttelt, bis das Coagulum, in Klumpen zusammenballend, sich von der alkoholischen, alle Kalksalze enthaltenden Flüssigkeit trennte und mehr und mehr contrahirte, auf ein dichtes leinen Tuch geschüttet, und so scharf als möglich, ohne das Coagulum durchzuquetschen, ausgeprefst, wieder in Wasser vertheilt, mit einigen Tropfen Säure und Alkohol geschüttelt, und sofort, bis die ablaufende alkoholische Flüssigkeit keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterliefs; die letzte Spur Säure wurde dann mit Weingeist weggewaschen, endlich die Masse dünn auf Glasplatten gestrichen, getrocknet und gepulvert, eine Operation, die bedeutende Geduld und Ausdauer erfordert. Das Pulver sodann bei 100° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen, lieferte folgende Resultate:

Aschebestimmung:

0,3065 Substanz bei 110° getrocknet, verloren bis 170—175° 0,016 gleich 5,22 pC. hinterliefsen 0,002 Asche = 0,65 pC.

Analyse:

I. 0,461 Grm. (0,458 aschefrei) Substanz bei 110° getrocknet, gaben 0,755 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

II. 0,3105 (= 0,3085 aschefrei) gaben 0,506 Kohlensäure und 0,174 Wasser.

Verbrennung I. geschah mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom Verbrennung II. mit chromsaurem Bleioxyd. Demnach in 100 Thl.:

		I.		II.		Für C_{12} H_{10} O_{10} berechnet
C	=	45,33	—	45,10	—	44,73
H	=	6,16	—	6,27	—	6,14
O	=	48,51	—	48,63	—	49,13.

Die Formel des bei 130° getrockneten arabischen Gummi ist nach Mulder (Bulletin de Neerlande 1838 pag. 132) gleich C_{12} H_{10} O_{10}, d. h. dieselbe wie Stärkmehl. Vergleichen wir die für Tranganth gefundenen Resultate der Analyse damit, so ist die Aehnlichkeit auffallend, wenn man bedenkt, dafs in dem Traganth zerrissene Zellenmembrane, also der Holzfaser näher stehende Kohlehydrate enthalten sind, endlich das Pulver anhaltend bei 110° getrocknet worden. In der That, berechnet man diese gefundenen Resultate für bei 170 — 175° getrocknete Substanz, so erhält man.

		I.		II.		für C_{12} H_{9} O_{9} berechnet
C	=	47,83	—	47,59	—	47,34
H	=	5,89	—	6,00	—	5,85
O	=	46,28	—	46,41	—	46,81.

C_{12} H_{9} O_{9} ist aber die Formel des bei 170° — 180° getrocknetem Gummi, Stärkmehl, Zucker (nach Peligot) etc. Das Resultat der Analysen machte es wahrscheinlich, dafs der Traganth, das sog. Bassorin (Cerasin oder Prunin Johns, Traganthstoff Buchhotz's) durch verdünnte Säuren in Zucker überführbar seyn müsse. Und in der That, der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Aufgequollener Traganth mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Oxalsäure längere Zeit bei 90 — 100° erhalten, wird immer dünnflüssiger, endlich leicht filtrirbar, auf dem Filtrum nur einige Flocken hinterlassend, während die Flüssigkeit wasserklar durchläuft. Aus dem Filtrat werden durch Alkohol weifse, dem arabischen Gummi ähnliche

Flocken gefällt, während Zucker in bedeutender Menge gelöst bleibt. Rascher erhält man diese Producte auch, wenn man dicken Traganthschleim ohne weiteres mit etwas Chlorwasserstoffsäure unter beständigem Rühren in einer Porcellanschale über der Weingeistlampe eindampft — die Masse wird mit zunehmender Concentration immer dünnflüssiger, bis man sie endlich unmittelbar auf's Filter giefsen und das Filtrat mit Alkohol fällen kann; man erhält so mehr Gummi und weniger Zucker. Dieses Gummi, mit Alkohol ausgewaschen und bei 120° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen, gab folgende Resultate:

I. 0,134 Substanz gaben 0,000 Asche (mit Chlorwasserstoff dargestellt).

0,349 Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,567 Kohlensäure und 0,197 Wasser.

II. 0,248 Substanz (durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure bei 90 — 100°) gaben 0,005 Asche = 2,0 pC. (Nur Gyps).

0,401 Substanz (0,393 aschefrei) gab 0,637 Kohlensäure und 0,220 Wasser, demnach in 100 Theilen:

C =	44,68	— 44,57
H =	6,27	— 6,22
O =	49,05	— 49,21.

Diese Substanz war vollkommen frei von Stärkmehl, Zellenmembranen oder stickstoffhaltigen Substanzen, eben so von etwaigen Kalksalzen.

Der Zucker wurde aus der alkoholischen Lösung durch Neutralisation der Schwefelsäure mit Kreide, Abfiltriren des schwefelsauren Kalks und Ueberschusses von kohlensaurem Kalk, endlich Verjagen des Alkohols durch Abdampfen rein erhalten; er lieferte, mit Hefe in Gährung versetzt, eine entsprechende Quantität Kohlensäure und erwies sich überhaupt nach allen charakteristischen Reactionen, wie mit schwefelsaurem Kupferoxyd und

Kali, Geschmack u. s. w. als reiner Traubenzucker. Für den Traganthschleim, so wie das sogenannte Bassorin, scheint mir somit die Frage, ob sie den Kohlehydraten beizuzählen seyen oder nicht, erledigt — er scheint gleichsam den Uebergang von Gummi zur Holzfaser zu bilden, und in dieser Beziehung wohl am ersten mit einer andern Zwischenstufe, dem Gummi unserer Kirschbäume, zusammengestellt werden zu müssen.

II. *Kirschgummi.*

Dieses bekanntlich aus unsern Kirsch- und Pflaumenbäumen oft in bedeutender Menge ausschwitzende Gummi scheint, nach Mafsgabe der verschiedenen klimatischen und sonstigen äufseren Verhältnisse, wechselnde Mengen des sog. Bassorin und Gummi, d. h. des nur aufquellenden und wirklich gelösten Gummi's zu enthalten. Es erscheint unter dem Mikroskop ziemlich homogen, wenigstens sind keine Stärkmehlkörnchen darin wahrnehmbar, ist jedoch meist mit Rindentheilen u. s. w. stark mechanisch verunreinigt. Man reinigt es am einfachsten durch Uebergiefsen mit heifsem, destillirtem Wasser, worin es leicht aufquillt, und gewaltsames Durchpressen durch Leinwand, wo jene Beimengungen zurückbleiben. Diese aufgequollene Masse nun läfst sich bedeutend leichter als Traganth vollständig durch verdünnte Säuren in Gummi und Zucker überführen. Ueber der Lampe mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure kochend abgedampft, wird sie fortwährend dünnflüssiger, bis endlich alles ohne Rückstand in diese zwei Kohlehydrate umgewandelt worden. Durch Fällen mit Alkohol, wie beim Traganth, wurde das Gummi vom Zucker getrennt, die Elementaranalyse gab über die chemische Constitution des ersteren, Gährung, Geschmack, Geruch beim Verbrennen, Reaction gegen Kupferoxydsalze, über die des letzteren sicheren Aufschlufs.

0,346 des bei 120° getrockneten, durch Alkohol aus der

chlorwasserstoffsauren Lösung gefällten Gummis, hinterliefsen 0,002 Asche = 0,58 pC.

I. 0,538 (= 0,535 aschefrei) gaben 0,870 Kohlensäure und 0,299 Wasser.

II. 0,605 (= 0,6015 aschefrei) gaben 0,9745 Kohlensäure und 0,343 Wasser. Demnach in 100 Theilen:

	I.		II.
C =	44,72	—	44,55
H =	6,21	—	6,33
O =	49,07	—	49,12.

Offenbar mit dem vorigen, sehr reinen Gummi identisch. Selbst die Aschenbestandtheile sind ähnlich.

0,645 bei 110° trocknes, reines, rohes Kirschgummi hinterliefs 0,026 Asche, (gröfstentheils kohlensauren Kalk mit etwas kohlensaurem Kali, phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd) = 4,0 pC. Es scheint mir somit auch die Constitution dieses sog. Bassorins ziemlich aufgeklärt. Es liefert mit Salpetersäure Schleimsäure, Oxalsäure und eine zerfliefsliche Säure (Zuckersäure?), die ich nicht weiter untersucht habe. Man pflegt auf die Oxydationsproducte dieser Substanzen mit Salpetersäure, als Unterscheidungsmittel des sog. Pflanzenschleims, arabischen Gummis u. s. w. von Stärkmehl einen gewissen Werth zu legen. Die Einen sollen mit Salpetersäure unter allen Umständen Schleimsäure liefern, die Andern nicht. Es scheint mir diefs bei der gleichen Zusammensetzung benannter Säure mit der Zuckersäure, einer zerfliefslichen, wahrscheinlich überall bei diesen Substanzen als Zwischenproduct der Behandlung mit Oxydationsmitteln auftretenden Säure, ein sehr künstliches und gezwungenes Unterscheidungsmittel. Ich bin überzeugt, dafs sich aufser der Schleimsäure und der Zuckersäure noch mehrere, procentisch gleich oder verschieden zusammengesetzte Oxydationsstufen als Zwischenglieder einer Reihe nachweisen lassen müssen, an deren eines Ende wir ein Kohlehydrat, an das andere jedoch Oxalsäure zu stel-

len haben. Wir wissen über die Umstände, unter denen vorzugsweise oder ausschliefslich Schleimsäure, Zuckersäure u. s. w. gebildet werden, zur Zeit noch gar nichts. Je nach der Concentration der Säuren, je nach der Natur des Oxydationsmittels, der bei der Einwirkung angewandten Temperatur u. s. w. werden offenbar verschiedene Producte erhalten. Stärkmehl kann vielleicht unter Umständen eben so gut Schleimsäure liefern, wie Gummi oder Milchzucker; letztere gaben mir, je nach der Concentration der Salpetersäure, sehr verschiedene Mengen Schleimsäure; verdünnte Chromsäure mit Gummi einmal gar keine. Für die Constitution dieser Substanzen entscheiden Oxydationsproducte nichts, für die Pflanzenphysiologie haben sie eben so wenig Werth, für beide ist es vollends ganz gleichgültig, ob sie mit Bleisalzen, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, kieselsaurem Kali u. s. w. flockige, käsige, schleimige oder sonstige beliebige Niederschläge hervorbringen oder nicht. — Es scheint somit wahrscheinlich, dafs in diesem wie in den übrigen Gummiarten der als kohlensaurer Kalk sich in der Asche findende Kalk in Form eines löslichen Salzes an eine organische Säure gebunden ist, deren Darstellung mir jedoch bei diesen Substanzen bisher, vermuthlich weil ich in zu kleinem Mafsstabe gearbeitet, nicht gelungen. Wer die Schwierigkeit kennt, die die Trennung z. B. der Aepfelsäure im Kleinen von überwiegenden Quantitäten Gummi und Zucker, so wie namentlich von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor mit sich bringt, wird mir den Mangel dieser directen Erklärung der Analysen meines ausgezeichneten Vorgängers und gleichzeitigen Beweises für die chemische Constitution dieser Substanzen nicht zu hoch anrechnen. — In Folge obiger und der folgenden Analysen bin ich geneigt, sämmtliche hierher gehörige Stoffe als dem Gummi ähnliche Kohlehydrate plus einer gröfseren oder geringeren Menge von phosphorsaurem Kalk und pflanzensaurem Kalk zu betrachten, in denen die relativen Mengen der letzteren (abgesehen von den morphologischen Bedin-

gungen, der Entwickelungsstufe u. s. w.) ihre physikalischen Eigenschaften, Löslichkeits-Verhältnisse u. s. w. bedingen. Dafs frischgefällter phosphorsaurer Kalk sich in Stärkmehlkleister mit Leichtigkeit löst, ist eine bekannte Thatsache, ich habe andere Kalksalze in dieser Beziehung noch nicht untersucht, bin jedoch überzeugt, dafs auch die Löslichkeit der letzteren durch Gummi oder Stärkmehl wesentlich modificirt wird. Uebrigens ist hier, wie bei jeder phytochemischen Untersuchung, wohl vorzugsweise die Entwickelungsstufe zu berücksichtigen, auf der jene Stoffe bei ihrer Entfernung aus dem Organismus der Pflanze gestanden. Es ist bisher meist herzlich wenig der Fall gewesen, und dennoch kann nur aus dem Zusammenfassen aller, sowohl der unmittelbaren, als der damit zusammenhängenden Erscheinungen und bedingenden Umstände eine rationelle Pflanzenphysiologie hervorgehen.

III. *Salep.*

Bekanntlich werden unter diesem Namen die im Handel vorkommenden Scheinknollen mehrerer, meist einheimischer Orchideen, wie Orchis Morio, militaris u. s. w. zusammengefafst, die zur Zeit ihrer vollständigen Entwickelung, also mit bedeutendem Stärkmehlgehalt gesammelt, in's Gebiet der Materia medica gelangen. In der That fand ich in allen Knollen, die ich mit Hülfe des Mikroskops untersuchte, entweder deutlich gerundete Stärkmehlkörnchen, oder wenigstens eine granulose, stärkmehlartige, durch Jod gebläute Masse das Innere der dünnwandigen Zellen erfüllend; beide leicht löslich in verdünntem Kali, wo dann die Zellenmembrane deutlich hervortritt. Schliefst man ein mit etwas schwacher Jodlösung und verdünnter Schwefelsäure befeuchtetes, für die mikroskopische Untersuchung geschnittenes Scheibchen hermetisch zwischen Glasplatten ein, und läfst es eine Zeit lang an einem warmen Ort stehen, so sieht man den erst tief blauen, granulosen Zelleninhalt immer lichter und lichter,

allmälig violett, endlich gelb werden. Das Lumen der Zelle tritt deutlich hervor, der granulose Inhalt ist verschwunden — er ist vollständig in Zucker und Gummi umgewandelt — die Zellenmembrane ziemlich unversehrt geblieben, obschon auch diese der Einwirkung bei stärkerer Säure und stärkerer Erwärmung nicht widerstehen zu können scheint. Uebergiefst man Saleppulver im Grofsen mit Wasser, so quillt es ungemein auf, setzt man jetzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu und läfst es eine Zeit lang (12 — 24 Stunden) bei 90 — 100° Grad stehen, so wird die Masse ganz dünnflüssig, während ein faseriger Niederschlag sich zu Boden senkt, die Flüssigkeit enthält Zucker und Gummi gelöst. Jener Niederschlag ist die Zellenmembrane, wie es ein Blick durch's Mikroskop bei Anwendung gröfserer Stücke zeigt, diese Lösung der modificirte Zelleninhalt, aus einem Hydrate (wenn der Ausdruck erlaubt ist) in's andere übergegangen oder noch übergehend. Der frische klare Salepschleim sowohl, als der Rückstand enthält aufgeschlämmtes Stärkmehl, wovon man sich ohne Weiteres durch Jodwasser überzeugen kann, er wird durch die erwähnte Digestion mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zerstört. Auch durch Eindampfen der aufgequollenen Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure, erreicht man, wie bei Traganth und Kirschgummi, rasch seinen Zweck.

Durch die Güte des Hrn. Dr. Sacc erhielt ich einige jährige, im vorigen Herbste von ihm selbst gesammelte Knollen von Orchis morio, die, wohl gereinigt, gepulvert und bei 110° getrocknet, behufs vorläufiger Orientirung der Elementaranalyse unterworfen wurden.

0,5005 Grm. hinterliefsen 0,008 Asche = 1,59 pC. aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia nebst etwas kohlensaurem Kalk bestehend.

I. 0,5275 (= 0,519 aschefrei) gaben 0,8525 Kohlensäure und 0,296 Wasser.

II. 0,384 (= 0,378 aschefrei) gaben 0,618 Kohlensäure und 0,215 Wasser. Demnach in 100 Theilen:

	I.		II.
C =	45,17	—	44,96
H =	6,34	—	6,32
O =	48,49	—	48,72.

Uebrigens kaum Spuren von Stickstoff, woher es wahrscheinlich schien, dafs auch der Salepschleim, so wie das gleichnamige sogen. Bassorin, den Kohlehydraten beigezählt werden müfste. Einige auserlesene Knollen wurden möglichst zerkleinert, mit Wasser übergossen, aufgequollen, vollständig zerquetscht und längere Zeit hindurch mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, dann ausgewaschen, mit einer sehr verdünnten Kalilösung angerührt, um eine Spur stickstoffhaltiger Materie (schwefelsaures Albumin?) auszuziehen, wieder ausgewaschen, getrocknet, gepulvert und der Elementaranalyse unterworfen.

0,256 Grm. bei 130 — 140° getrockneten Rückstandes hinterliefsen 0,0015 Asche (Gyps) = 0,59 pC.

I. 0,330 (= 0,328 aschefrei) gaben 0,563 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

II. 0,344 (= 0,342 aschefrei) gaben 0,588 Kohlensäure und 0,183 Wasser. Demnach in 100 Theilen:

	I.		II.
C =	47,20	—	47,28
H =	6,10	—	5,94
O =	46,70	—	46,78.

Das sog. Salepbassorin stellt sich demnach als die zarte, noch mit Wasser aufquellende Zellenmembrane heraus, den Uebergang von Gummi zur Holzfaser bildend, doch noch nicht vollständig in letztere übergegangen. Es scheint diefs erst beim Absterben im zweiten Jahre zu geschehen, wo der alte vertrocknete, seitliche Knollen mit Wasser nicht mehr aufquillt. So dürfte die Wand der lebenden Holzzelle erst nach dem Absterben (natürlich

mit den secundären Ablagerungen) als Holzfaser zu betrachten seyn; es dürften sich alle diese Uebergangsstufen zwischen Gummi und Holzfaser in der Entwickelung der Cambium- zur Holz-Zelle während der jährlichen Vegetationsperiode nachweisen lassen. Das von der Digestion mit Schwefelsäure erhaltene, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Gyps, Zucker und Gummi haltige Filtrat wurde mit starkem Alkohol versetzt; es bildete sich der, den frühern ganz ähnliche, weifse klebend-flockige Niederschlag, die alkoholische Lösung enthielt Gyps (Spuren), Schwefelsäure, Phosphorsäure und Zucker. Aus letzterer wurde durch Uebersättigen mit Kreide und Verjagen des Alkohols durch Verdampfen, der Zucker in bedeutender Menge isolirt, als vollständig gährungsfähig etc., kurz als ächter Traubenzucker, wie früher, erkannt.

Das mit Alkohol ausgewaschene, getrocknete und gepulverte Gummi gab, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Resultate:

0,355 Substanz bei 120° getrocknet, gaben 0,018 Asche = 5,07 pC. (nur Gyps).

I. 0,2425 (= 0,2305 aschefrei) gaben 0,374 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

II. 0,390 Substanz (= 0,3705 aschefrei) gaben 0,600 Kohlensäure und 0,208 Wasser.

Die erste Verbrennung mit Kupferoxyd, die zweite mit chromsaurem Bleioxyd, wie früher. Demnach in 100 Theilen:

	I.		II.
C =	44,68	—	44,57
H =	6,27	—	6,24
O =	49,05	—	49,19.

Wir haben hier offenbar dasselbe Gummi vor uns, wie wir es beim Traganth und Kirschgummi gehabt, ein Zwischenproduct der Zuckerbildung, wie das sog. Dextringummi beim Stärkmehl, oder mit diesem identisch, worüber ich jedoch nach dem optischen Verhalten, aus Mangel an Substanz, keinen directen Ver-

such anstellen konnte. Dafs mir Mulder's Versuch, durch Kochen mit Kali und Chlorcalcium Kali- oder Kalkpectinate zu erzeugen, trotz mehrfacher Wiederholung mit frischen und alten Knollen, nicht gelungen, habe ich schon oben erwähnt. Wir gehen zu dem die Epidermis mancher Samen bildenden Schleim über.

IV. *Quittenschleim.*

Die Samenhüllen von Cydonia vulgaris, unserer gemeinen Quitte, werden von mehreren Lagen fast cylindrischer, gegen die Oberfläche des Samens senkrechter Zellen nach aufsen hin bedeckt, die, homogen, mit einer dicken Gelatine erfüllt, beim Zusammenbringen mit Wasser durch Endosmose stark anschwellen, die Wandung der Zelle, die übrigens eben so begierig Wasser aufnimmt und zur Gallerte aufschwillt, ausdehnen, sprengen, und so lange beständig Wasser an sich ziehen, bis die Conturen zu undeutlich werden, um sie noch mit dem Mikroskop unterscheidbar verfolgen zu können. In der That hat dieser Schleim im Aeufsern viele Aehnlichkeit mit einem pectinsauren Salz, und Mulder hält ihn geradezu, in Folge der Analyse der Bleiverbindung, für ein Kalkpectinat. Hiergegen erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Pectinsaurer Kalk, mit noch so viel Wasser verdünnt, bleibt immer ungelöst, die ganze Quantität bleibt auf dem Filtrum zurück, wenn man es versucht, dies Gemenge durch Papier zu filtriren. Quittenschleim dagegen, mit Wasser verdünnt, kann fast vollständig durch Papier filtrirt werden, indem nur die aufgequollenen Zellenmembrane auf dem Filtrum zurückbleiben. Quittenschleim wird durch Säuren und Alkalien, so wie viele Salze coagulirt — beim Coaguliren mit Chlorwasserstoffsäure z. B., müfste die Gallerte Pectinsäure seyn — wäscht man sie jedoch noch so lange mit Wasser aus, bis jede saure Reaction verschwunden, so bleibt die feuchte Gallerte dennoch im kalten, wie im heifsen Wasser unlöslich, was doch bekanntlich mit Pectin und Pectinsäure nicht der Fall ist. Der

ganze Schleim mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure bei 90 — 100° digerirt, wird Anfangs, wie gewöhnlich, coagulirt — nach ein paar Stunden findet man in der über dem Coagulum stehenden Flüssigkeit Zucker und Gummi, deren Menge fortwährend zunimmt, wenn gleich immer noch ein grofser Theil coagulirt darin herumschwimmt, oder vielmehr in einem faserig flockigen Zustande zurückbleibt. Es scheint mir diefs die contrahirte Zellenmembrane zu seyn, während der Zelleninhalt in Zucker und Gummi umgewandelt worden, obschon es der raschen Wasseraufnahme und der dadurch bewirkten Ausgleichung der optischen Differenz zwischen Membran und Inhalt halber nicht gelingt, den Procefs direct unter dem Mikroskop zu verfolgen. Der Quittenschleim hinterläfst beim Einäschern eine bedeutende Menge feuerbeständigen Rückstands, gröfstentheils kohlensauren und phosphorsauren Kalk; diese fixen Bestandtheile lassen sich ihm durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure und sorgfältiges Auswaschen mit angesäuertem, zuletzt mit reinem Wasser ziemlich vollständig entziehen. Doch ist diefs auf die gewöhnliche Art mit Hülfe des Filtrums nicht möglich, nur wenn man das Coagulum so scharf als möglich ausprefst, dann mit einer bedeutenden Quantität Wasser anrührt, auf Leinwand ablaufen läfst und wieder ausprefst, und diese Operation 20 — 25 Mal wiederholt, was allerdings etwas mühsam und zeitraubend ist, gelingt es, den beabsichtigten Zweck ziemlich vollständig zu erreichen. Eine Portion so behandelten Schleims der Elementar-Analyse unterworfen, gab folgende Resultate:

0,504 bei 100° getrocknet, verloren bis 175° erhitzt 0,025 = 4,96 pC. Wasser und hinterliefsen 0,004 = 0,79 pC. Asche.

I. 0,818 (= 0,8115 aschefrei) gaben 1,329 Kohlensäure und 0,449 Wasser.

II. 0,468 (0,482 aschefrei) gaben 0,794 Kohlensäure und 0,270 Wasser.

Die Verbrennung I. geschah mit chromsaurem Bleioxyd, die

II. mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom wie die früheren. Demnach in 100 Theilen:

	I.		II.
C =	45,04	—	45,30
H =	6,15	—	6,22
O =	43,81	—	48,48.

Berechnet man eine der Analysen z. B. die I. auf bei 175° getrocknete Substanz, so erhält man:

C	=	47,38
H	=	5,89
O	=	46,73.

Weit entfernt, diesen Zahlen absoluten Werth beizulegen, denn bei Substanzen, deren Mischungsgewicht sich nicht mit Genauigkeit ermitteln läfst, kann nur auf das relative Verhältnifs der Elementarbestandtheile gegen einander etwas gegeben werden, halte ich sie doch für hinreichende Beweise in Bezug auf die Stellung dieser Substanz gegen die übrigen Kohlehydrate. Denn giebt auch dieselbe Substanz z. B. bei 140° statt 100° getrocknet, etwa 46,00 pC. Kohlenstoff, bei 160° vielleicht 47 pC., so bleibt doch das Verhältnifs von Wasserstoff und Sauerstoff untereinander dabei unverändert wie im Wasser, und ich habe bei I. absichtlich eine so bedeutende Menge Substanz zur Analyse verwendet, da bei 0,449 Wasser Wägungsfehler, hygroskopisches Wasser u. s. w. keinen wesentlichen Einflufs auf das Resultat haben können.

Mulder hat den mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Niederschlag zur Analyse und Atomgewichtsbestimmung benutzt, dieser Niederschlag enthält aber phosphorsaures Bleioxyd und, wenn hier eine organische Säure zugegen war, offenbar das Bleisalz der letzteren. Die Quitten enthalten eine sehr bedeutende Menge Aepfelsäure, war diese oder eine andere Säure zugegen, so mufste sie offenbar bei meiner Darstellungsweise des reinen Schleims neben Chlorcalcium, Phosphorsäure und Chlor-

wasserstoffsäure in der wässerigen Flüssigkeit über dem Coagulum enthalten seyn, und konnte keinen Einflufs auf das Resultat der Analyse ausüben. Die nach dem Angeführten sehr wahrscheinliche Gegenwart einer organischen Säure in dem Schleim, scheint mir den Mindergehalt an Wasserstoff in Mulder's Analysen der Bleiverbindungen sehr einfach zu erklären, wenn er nicht vielleicht durch gleichzeitig niedergefallenes, essigsaures Bleioxyd verursacht wurde. Wie bedeutend die Menge des an organische Säuren gebundenen Kalks ist, wird folgende Aschenbestimmung des rohen, durch Schütteln der Samen mit kaltem, destillirtem Wasser erhaltenen Schleims zeigen.

0,476 Quittenschleim bei 100° getrocknet, gaben 0,0495 Asche = 10,4 pC. Diese enthielt auf 4 pCt. Kohlensäure ungefähr 6,4 fixe Bestandtheile und zwar Kalk mit Kali und phosphorsaurem Kalk, nebst Spuren von Eisenoxyd, Schwefelsäure und Talkerde.

V. *Flohsamenschleim.*

Technisch zum Verdicken der Beitzen u. s. w. vielfach angewendet. Es sind ebenso die äufsersten Zellenlagen der Epidermis aus ziemlich dünnwandigen, auf der Oberfläche der kleinen Samen senkrechten Zellen bestehend, die, mit Wasser befeuchtet, wie die vorigen ungemein anschwellen und, der aufgesogenen Wassermenge entsprechend, immer mehr dem bewaffneten Auge entschwinden. Es ist schwer, diesen Schleim in reinem Zustande zu erhalten, da er immer etwas stickstoffhaltige Materie (Pflanzenalbumin, Pflanzencasein) enthält, die sich bei der geringen Menge der in einem ungeheuren Volum Schleim enthaltenen festen Bestandtheile durch Aufkochen nur schwierig trennen lassen. Erhält man nämlich diesen Schleim nur kurze Zeit mit stickstoffhaltigen Substanzen, z. B. frischen Weizenkleber bei 80 — 100°, so wird er dünnflüssig und enthält eine bedeutende Menge Zucker und Gummi. Erhält man

ihn 10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure bei derselben Temperatur, so hat man statt der dicken gelatinirenden Masse, eine leicht filtrirbare Flüssigkeit, aus der Alkohol, Gummi und Gyps fällt, während Zucker in bedeutender Menge gelöst bleibt, und an der Gährungsfähigkeit, an dem Verhalten gegen Kupferoxyd und Kali u. s. w. leicht als solcher erkannt wird. Dennoch bildet dieser Schleim die schönste, klarste, dem Quittenschleime ähnliche, Gallerte, wenn gleich er nicht, wie dieser, durch Säuren, Alkalien u. s. w. gefällt wird. Diese leichte Ueberführbarkeit des besagten Schleims in andere Kohlehydrate, wie Gummi und Zucker scheint schon für sich ein hinlänglicher Beweis für die Constitution desselben, da Pectinsäure bekanntlich nach Frémy selbst längere Zeit mit verdünnten Säuren behandelt, nicht in Zucker, übergehen soll. Dennoch glaubte ich die Frage direct durch Elementaranalyse des Schleims entscheiden zu müssen. Die Saamen wurden daher mit kaltem Wasser geschüttelt, der klare Schleim durch Flanell filtrirt, in gelinder Wärme etwas abgedampft, und mit Alkohol versetzt, bis der gröfste Theil des Schleims in fibrinartigen Fäden, wie der Quittenschleim, coagulirt war, die Abscheidung durch Schütteln befördert, möglichst scharf durch Leinen ausgeprefst, in etwas Wasser gelöst (oder aufgequellt), und mit chlorwasserstoffhaltigem Weingeist versetzt, um den gröfsten Theil der fixen Bestandtheile, so wie die etwa an Kalk u. s. w. gebundenen Säuren zu entziehen, die Operation mehrmals wiederholt, alsdann wurde mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet. Da ich bemerkte, dafs die bei 100° getrocknete Substanz noch etwas nach Weingeist roch, wenn sie mit Wasser befeuchtet und erhitzt wurde, so trocknete ich sie nach dem Befeuchten und Erwärmen mit Wasser, bis jede Spur Alkohol verschwunden war, bei 110°, und unterwarf sie so der Elementaranalyse.

0,446 bei 110° getrocknet, verloren bis 175° getrocknet 0,026 und hinterliefsen beim Verbrennen 0,0055 Asche =

1,233 pC. aus phosphorsaurem Eisenoxyd und Gyps bestehend.

0,541 Grm. bei 110° getrocknet (= 0,535 aschefrei) gaben 0,882 Kohlensäure und 0,3005 Wasser, demnach in 100 Theilen:

C = 45,33
H = 6,24
O = 48,43.

Wir sehen, die Analyse schliefst sich den früheren nahe an, jedenfalls haben wir es mit einem Kohlehydrat zu thun, das, seinem Verhalten gegen verdünnte Säuren zufolge, dem Gummi näher steht, als die meisten bisher betrachteten Substanzen der Art.

VI. *Leinsaamenschleim.*

Ebenfalls die äufseren Zellenlagen der Leinsaamenepidermis. Der gereinigte Schleim mit verdünnter Schwefelsäure bei 90—100° digerirt, wird dünnflüssig, in Gummi und Zucker umgewandelt, obschon nicht so rasch, wie der erwähnte Plantagoschleim. Er enthält, selbst bei sorgfältiger Bereitung, etwas stickstoffhaltige Bestandtheile, deren Trennung jedoch dadurch, dafs er sich unverändert aufkochen läfst, sehr erleichtert wird, indem das Albumin coagulirt, leicht durch Flanell abgeschieden werden kann. Das Pflanzencaseïn ist in Alkohol leichter löslich als der Schleim und bleibt, wenn man mit dem Zusatz von Alkohol aufhört, noch ehe aller Schleim vollständig gefällt ist, in der alkoholischen Lösung. In diesem Pflanzencaseïn sind in den ölreichen Saamen selbst die Oeltröpfchen suspendirt, wovon man sich bei Anwendung von Aether auf einem feinen Durchschnitt leicht überzeugt, wo man die kleinsten Oelkügelchen leicht in einander fliefsen und die einhüllende Substanz als grauliche Masse in der Zelle entblöfst sieht. Allzu starkes Schütteln ist daher bei Darstellung dieses Schleims zu vermeiden, da die Epidermis einiger Saamen

leicht entblöfst werden, und etwas dieser vegetabilischen Milch in den Schleim kommen kann. Durch Uebergiefsen der Saamen mit kaltem destillirtem Wasser, gelindes Umschütteln und Stehenlassen, Filtriren durch Flanell, Aufkochen, abermaliges Filtriren durch Flanell, Eindampfen im Wasserbade, bis zugesetzter Alkohol den Schleim in den charakteristisch zähen Fäden coagulirte, wobei ein Theil Schleim nebst allem Pflanzencaseïn in der alkoholischen Lösung blieb, scharfes Auspressen, Aufquellen mit etwas Wasser, Schütteln mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, und mehrmalige Wiederholung dieser Operation, bis alle Kalksalze entfernt zu seyn schienen, wurde der reine Schleim dargestellt. Er war vollkommen stickstofffrei, in Wasser nach dem Aufquellen löslich, demnach rein und unzersetzt.

0,314 bei 110° getrocknet hinterliefsen 0,0025 Asche = 0,8 pC.

I. 0,431 (= 0,4275 aschefrei) gaben 0,696 Kohlensäure und 0,239 Wasser.

II. 0,365 (= 0,362 aschefrei) gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom wie I. 0,592 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

Demnach in 100 Theilen:

		I.		II.
C	=	44,77	—	44,97
H	=	6,21	—	6,26
O	=	49,02	—	48,77.

Die Analyse schliefst sich im Wesentlichen den vorhergehenden an. Ich habe früher mehrere Analysen des, blofs mit Alkohol gefällten, noch alle Salze enthaltenden Schleims gemacht, und auf 44 bis 44,7 Kohlenstoff 5,8 bis 5,9 Wasserstoff, also weniger, als dem Wasserverhältnifs entspricht, erhalten; ebenso mehrere Analysen des Bleiniederschlages, der mir jedoch stets wechselnde Mengen Bleioxyd, und auf 5,4 bis 5,7 Wasserstoff 44,5 bis 44,9 Kohlenstoff lieferte, was mir, wie früher erwähnt, auch hier die Gegenwart einer der so häufig vorkommenden organischen Säuren,

vielleicht Aepfelsäure, die schon in mehreren ältern Analysen gefunden worden (siehe Gmelin's Chemie 3. Auflage Band 2, pag. 762 u. 764), höchst wahrscheinlich macht. Die Quantität des in dem Schleim an organische Substanzen gebundenen Kalks ist übrigens, wie folgende Aschenbestimmung zeigt, sehr bedeutend. 0,2895 durch Alkohol gefällter Schleim, bei 110° getrocknet, hinterliefs 0,032 Asche = 11,053 pC., darunter ungefähr 4 pC. Kohlensäure und 7 pC. fixe Bestandtheile, und zwar meist Kalk mit etwas Kali, phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd.

VII. *Schleim einiger Salviaarten.*

Die fälschlich Saamen genannten Früchte mehrerer Labiaten, namentlich Salviaarten, enthalten in den äufsern Zellenlagen der Epidermis viel Schleim. So sind unter andern die Zellen des Epikarpiums der Salvia verticillata und hispanica durch zierliche Spiralbildungen im Innern bekannt. Ihr gallertiger Inhalt nimmt, in Berührung mit Wasser, dasselbe durch Endosmose so begierig auf, dafs er, rasch anschwellend, die Zelle sprengt, heraustritt, und seine Unterscheidung von der, chemisch und im wasserhaltigen Zustande auch optisch wenig verschiedenen frühern Hülle, bald unmöglich wird. Ich konnte mit dieser Gallerte leider nur wenige, mir wesentlich scheinende Reactionen anstellen, da mir zur Elementaranalyse keine hinreichende Quantität zu Gebote stand. Der Schleim, mit verdünnter Schwefelsäure ein paar Stunden im Wasserbade erhalten, wurde dünnflüssig, filtrirbar, Alkohol fällte ein Gummi nebst Gyps, die Lösung enthielt bedeutende Mengen Zucker und einige Salze. Frischer Weizenkleber drei Stunden im Wasserbade damit digerirt, bewirkte dieselbe Umsetzung, nur im geringern Grade. Es ist demnach wahrscheinlich, dafs auch diese, dem Pectin äufserlich ähnliche gallertartige Substanz eine den übrigen Schleimen analoge Constitution besitzt d. h. ein der Pectinreihe nicht beizuordnendes Kohlehydrat ist.

VIII. *Althäaschleim.*

Die ziemlich dünnwandigen Zellen der Althäawurzeln sind ganz mit Stärkmehlkörnchen verschiedener Gröfse erfüllt, die, sämmtlich im kalten Wasser unlöslich, durch Jod gebläut werden. Woher Link (Schweiggers Journal Band 13 pag. 186) dazu kommt, einige derselben für Stärkmehl, andere für Schleimkügelchen zu halten, weifs ich nicht, denn Körner, die, wie ich unter dem Mikroskop öfter direct beobachtet, sämmtlich im kalten Wasser unlöslich, in heifsem aufquellend, durch Erwärmen mit Säuren verschwindend, in Zucker umgewandelt werden, in Alkalien löslich sind, und durch Jod gebläuet werden, sind auch sämmtlich Stärkmehl — es ist kein Grund vorhanden, theilweise eigenthümliche Schleimkügelchen *anzunehmen*, die der *directen Beobachtung widersprechen.* Wascht man die zerquetschte frische Wurzel mit absolutem Alkohol, so mufs natürlich Stärkmehl und Schleim ausgewaschen, und ein weifses, kaltes Wasser schleimig machendes Coagulum erhalten werden, dafs aber nie in der Zelle als solches zu präexistiren brauchte, sondern einfach in Folge der Wasserentziehung durch Alkohol gefällt worden. In diesem Schleime scheinen mir im Gegentheil die Stärkmehlkörnchen eingebettet, er ist, wenn ich mich so ausdrücken darf, die Mutterlauge der organischen Krystallisation in der Zelle, und besteht aus Proteinverbindungen und überwiegend Kohlehydraten, die beide durch Exosmose beim Behandeln mit kaltem Wasser an dieses abgegeben werden. Es ist demnach schwer, diesen Schleim ganz rein und frei von stickstoffhaltigen Substanzen (Pflanzenalbumin, Asparagin) zu erhalten, da dieser Schleim, wie der der Plantago epidermis, leicht in Zucker übergeht. Ich schlug zu seiner Darstellung denselben Weg, wie bei dem Leinsamenschleim ein; er wird durch Alkohol jedoch dem Gummi ähnlicher, flokkiger, nicht in den charakteristischen fibrinartigen Fäden der frühern Schleime gefällt.

0,361 bei 120° getrocknet hinterliefsen 0,0015 Asche = 0,415 pC.

I. 0,614 (. = 0,6115 aschefrei) gaben 0,998 Kohlensäure und 0,346 Wasser.

II. 0,358 (. = 3565 aschefrei) gaben 0,5795 Kohlensäure und 0,2005 Wasser.

		I.		II.
C	=	44,88	—	44,70
H	=	6,29	—	6,25
O	=	48,83	—	49,05.

Wir sehen also auch hier die Elementarzusammensetzung wie das sonstige chemische Verhalten im Wesentlichen gleich dem des Gummis und des Stärkmehls. Uebrigens findet sich in dem Schleim, wenn er nicht sehr sorgfältig bereitet worden, meist auch aufgeschlämmtes Stärkmehl, was auf Jodzusatz schon mit unbewaffnetem Auge erkannt werden kann.

Mulder stellte den Althäaschleim durch Kochen der Wurzeln mit destillirtem Wasser, Filtriren und Entfärben der Abkochung mit Thierkohle dar. Er fällte alsdann mit Bleiessig, und fand in dem erhaltenen Niederschlage:

C	=	46,00	(nach dem alten Atom-
H	=	4,96	gewicht des Kohlenstoffs
O	=	49,04	berechnet.)

Dieses Resultat ist mir unbegreiflich. Die Althäawurzeln enthalten mindestens 30 pC. Stärkmehl, das nach Mulders Untersuchungen $C_{12} H_{10} O_{10}$ ist, demnach 6,14 (berechnet) Wasserstoff auf 44,72 Kohlenstoff enthält, sie enthalten vielleicht eben so viel in kaltem Wasser löslichen Schleim, dessen Wasserstoffgehalt nach meiner, mit besonderer Rücksicht darauf ausgeführten Analyse 6,25 pC. beträgt — die eigentliche Zellenmembran oder, wenn man will, Holzfaser, ist in Wasser unlöslich — was ist es denn nun, das den Mindergehalt an Wasserstoff bewirkte? Die Althäa enthält eine eigenthümliche stick-

stoffhaltige, durch Alkalien in eine Säure umzuwandelnde, nach Andern als solche schon präexistirende Substanz (Asparaginsäure), die jedoch einen bedeutenden Wasserstoffüberschufs enthält, wir finden endlich darin die gewöhnlichen Proteinverbindungen, Pflanzenalbumin u. s. w., die aber auf 54 pC. Kohlenstoff 7 pC. Wasserstoff enthalten. Woran liegt also der Mindergehalt an Wasserstoff in Mulders Analyse des durch Bleiessig erhaltenen Niederschlages? dafs Letzterer kein reines Bleipectinat seyn kann, liegt, nach dem Erwähnten, auf der Hand — es kann hier nur durch Gegenwart organischer Säuren, entweder mit niedergeschlagener Essigsäure, oder in der Wurzel selbst präexistirender Säure, erklärt werden. (Aeltere Analysen geben Aepfelsäure [?] in bedeutender Menge an, siehe Gmelin's Chemie a. a. O.)

In der That enthält die Asche des Althäaschleims überwiegend kohlensauren Kalk und Magnesia nebst phosphorsaurem Kalk. Ein merkwürdiges Zusammentreffen bleibt es, wie Mulders Bleiverbindungen immer eine fast der Pectinsäure gleiche Zusammensetzung ergeben, während dieselben offenbar, meiner Ansicht nach, mindestens 3 verschiedene organische Substanzen an Bleioxyd gebunden enthalten mufsten, ein trefflicher Beweis, wie wenig auf blofse Verbrennungen von mit Bleiessig erhaltenen Niederschlägen hin, Schlüsse gebaut werden dürfen, wie sie selbst einen Mulder, auf dessen Schultern ein grofser Theil des ganzen Gebäudes unserer heutigen physiologischen Chemie ruht, zu Fehlschlüssen verleiten konnten.

IX. *Schleim der Symphytumwurzeln.*

Ein Durchschnitt der Wurzeln zeigt unter dem Mikroskop fast genau dasselbe, wie der der Althäa: zahlreiche Stärkmehlkörnchen in jeder Zelle, ungefähr von derselben Gröfse und Gestalt, sämmtlich durch Jod gebläut. Zwischen Glasplatten mit verdünnter Schwefelsäure und Jodwasser hermetisch eingeschlossen, und

längere Zeit hindurch erwärmt, lassen mikroskopische Durchschnitte, wie bei der Althäa, den allmäligen Uebergang des Schleims und Stärkmehls in Gummi und Zucker an der, erst hellen blauen, dann weinrothen, endlich gelben Farbe der mit Jod getränkten Stellen wahrnehmen, während die Stärkmehlkügelchen aus der Zelle verschwinden, und das Lumen derselben stärker hervortritt. Der kalte Aufgufs der Symphytumwurzel ist stark von dem schwarzen, in der Rinde enthaltenen Pigment gefärbt, er besteht gröfstentheils aus dem gelösten Schleim und etwas aufgeschlämmtem Stärkmehl, und wird durch verdünnte Säuren vollständig in Gummi und Zucker übergeführt. Kocht man Althäa- oder Symphytumwurzeln mit Wasser aus, so wird der erhaltene Schleim von Jodtinctur durch suspendirte Jodstärke tiefblau, fast schwarz. Ich habe mir alle Mühe gegeben, letztere Wurzel von der schwarzen Rinde oder mindestens den wässrigen Auszug (rohen Schleim) von gelöstem Pigment zu befreien, doch ist es mir leider auf keine Weise gelungen. Die im Handel vorkommenden getrockneten Wurzeln von Symphytum officinale, einer obsoleten Substanz der materia medica, sind mit der Rinde versehen, und frische Wurzeln dieser oder anderer Species konnte ich mir in diesem Winter nicht in genügender Quantität verschaffen. Ich glaube jedoch, dafs bei der grofsen Aehnlichkeit im Zellenbau und der chemischen Constitution des Zelleninhalts dieser Wurzeln mit denen der Althäa, so wie namentlich in Folge der beobachteten vollständigen Ueberführbarkeit in Zucker und Gummi über die, dem reinen Gummi und Stärkmehl analoge Constitution dieses Schleims kein Zweifel seyn kann.

X. *Knorpeltanggallerte.*

Der seines Gallertengehaltes halber bekannte Knorpeltang, Sphärococous crispus Agardh, Bewohner der Irischen Küsten, bildet ein Gewebe gleichförmiger Zellen, deren Wände von dem

Inhalt nicht wesentlich zu differiren scheinen. Mit Wasser gekocht, quillt die ganze Alge so auf, dafs man sie mit Leichtigkeit durch einfaches Pressen durch Leinwand von den sie bedeckenden zierlichen Flustren und kleinen Crustaceen befreien kann. Mit Kalklösung zwischen Glasplatten erwärmt, keine wesentliche Veränderung, der körnig gelatinöse Inhalt wird homogen, die Conturen der aufgeworfenen dünnen Zellenwand deutlicher. Mit Schwefelsäure hermetisch eingeschlossen, und einige Zeit bei 100° erhalten, vollständige Lösung; beim Eindampfen derselben nichts als Gypskrystalle, schwefelsaures Natron und Kali. Mit Jodwasser färbt sich Zellenmembran wie der gelatinöse Inhalt, namentlich jedoch erstere, braun. Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Oxalsäure wirken verdünnt wie Schwefelsäure, nur schwächer; Salpetersäure concentrirt, giebt Oxalsäure. Es ist nicht schwer, sie rein zu erhalten. Einfaches Fällen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, Auspressen und Auswaschen mit Weingeist auf die mehrerwähnte Art, reicht zur Reindarstellung aus.

0,431 Grm. so gereinigt bei 100° getrocknet hinterliefsen 0,006 Asche (Gyps) = 1,39 pC.

I. 0,593 (= 0,585 aschefrei) gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,951 Kohlensäure und 0,331 Wasser.

II. 0,679 (= 0,670 aschefrei) gaben 1,093 Kohlensäure und 0,377 Wasser.

Demnach in 100 Theilen:

		I.		II.
C	=	44,70	—	44,86
H	=	6,29	—	6,25
O	=	49,01	—	48,89.

Ueber die Identität der Constitution dieser Gallerte mit den frühern Schleimen, d. h. mit Stärkmehl oder Gummi kann wohl kein Zweifel seyn. Die ganze Alge, kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade digerirt, geht vollständig

in Zucker und Gummi über: der geringe Rückstand ist so unbedeutend, dafs er nicht einmal für die Membrane der dünnwandigen, ganz mit Gallerte erfüllten Zellen dieser Alge ausreichen würde, wenn schon er wohl gröfsten Theils aus diesen bestehen mag. Dafs aber selbst dieser Rest mit concentrirterer Säure vollständig in jene zwei Kohlehydrate übergeht, davon kann man sich mit Hülfe des Mikroskops leicht direct überzeugen.

Merkwürdig ist der Gehalt der Asche dieser Alge an phosphorsaurem Kalk und Kali. In keiner Analyse des Wassers jener Meere finde ich diese Bestandtheile angegeben, und doch ist es unbegreiflich, warum sie gerade fehlen sollten. Wie oft setzen kalireiche Granite an den irischen und englischen Küsten direct ins Meer (Dublin, Cornwall), die zahlreichen, das Gestade bildenden alten Schiefer (Cambrische und Silurische System Murchison's) wie der durchsetzende Diorit, enthalten Kali und Phosphorsäure. Apatit ist ein Begleiter der Zinnerze Cornwall's, Wawellit in Devonshire und Cornwallis durchaus nicht selten. Offenbar müssen neue sorgfältigere Analysen des Wassers jener Meere darüber Aufschlufs geben. — Fast sämmtliche Algen bestehen gröfstentheils aus einer gallertartigen Substanz, es fragt sich, ob diese wohl in allen dieselbe sey. Eine directe Untersuchung der einzelnen Gattungen ist natürlich nur möglich, wenn man Gelegenheit hat, jene an der Meeresküste selbst sammeln zu lassen, hat man diese nicht, so mufs man sich mit den im Handel vorkommenden Arten oder getrockneten Exemplaren aus Sammlungen begnügen.

Ich glaubte diese Frage am besten zu entscheiden, wenn ich das unter dem Namen Helmintochortos käufliche Gemenge eines Dutzend verschiedener Algenspecies in Wasser aufquellen liefse, so viel als möglich die einzelnen Arten sonderte, und mit diesen dann, jeder für sich, ein paar wesentliche Reactionen anstellte. Alle wurden mit Wasser gekocht, und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt ins Wasserbad gestellt. Nach einigen

Stunden waren in jedem Gläschen nicht unbedeutende Mengen Zucker nachweisbar, Alkohol brachte in der Flüssigkeit einen flockig weifsen, dem Gummi ungemein ähnlichen Niederschlag hervor. Ein Exemplar von Delesseria pinnata aus Helgoland zeigte dasselbe.

Ich habe dieselbe Reaction mit einigen häufig vorkommenden Flechten angestellt, es waren: Peltigera canina Ach., Cladonia rangiferina, Parmelia parietina Ach., Cetraria islandica Ach. und Usnea plicata Ach., Evernia farfuracea und Cladonia pyxidata Fries. Die Peltigera canina, namentlich jedoch Cladonia rangiferina, Usnea plicata, Cladonia pyxidata und Cetraria islandica gaben mir bedeutende Mengen Zucker. Der Schleim der letzteren wird durch verdünnte Säuren dünnflüssig, Weingeist fällt in allen vier weifse Flocken einer dem Gummi ähnlichen Substanz. Parmelia parietina und saxatilis, Evernia furfuracea und Usnea barbata gaben mir ebenfalls Zucker, doch in geringerer Menge. Die Gallertsubstanz des isländischen Moses ist schwer rein zu erhalten, sie bleibt immer gefärbt, was ganz besonders der Fall ist, wenn man kohlensaures Kali zur vorgängigen Ausziehung der bittern Substanz dieser Flechten wählt. Doch scheint mir die Zuckerbildung ein genügender Beweis für die Constitution dieser Gallerte, die übrigens schon Kirchhoff (Schweigger's Journal Bd. 14, S. 388) bekannt war.

Zusammenstellung der Zahlenresultate.

I. *Zellmembrane unlöslich eingemengt.*

	A. Ganze Salepknollen. I.		A. Ganze Salepknollen. II.		B. Traganth roh.		C. Traganth rein. I.		C. Traganth rein. II.
C =	45,17	—	44,96	—	45,63	—	45,33	—	45,10
H =	6,34	—	6,32	—	6,00	—	6,16	—	6,27
O =	48,49	—	48,72	—	48,37	—	48,51	—	48,63

II. *Zellmembrane mitaufquellend.*

	A. Knorpeltang.		B. Quittenschleim.		C. Plantago-schleim.	D. Leinsamenschleim rein.	
	I.	II.	I.	II.		I.	II.
C =	44,70 -	44,86 -	45,04 -	45,30 -	45,33 -	44,97 -	44,77
H =	6,29 -	6,25 -	6,15 -	6,22 -	6,24 -	6,26 -	6,21
O =	49,01 -	48,89 -	48,81 -	48,48 -	48,43 -	48,77 -	49,02.

III. *Zelleninhalt rein.* — IV. *Zellenmembran rein.*

	III. Althaeaschleim.		IV. Saleprückstand.	
	I.	II.	I.	II.
C =	44,88 —	44,70	47,20 —	47,28
H =	6,29 —	6,25	6,10 —	5,94
O =	48,83 —	49,05.	46,70 —	46,78.

V. *Durch Säuren erhaltenes Gummi.*

	A. Traganthgummi.		B. Kirschgummi.		C. Salepgummi.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C =	44,68 —	44,57 —	44,72 —	44,55 —	44,68 —	44,57
H =	6,27 —	6,22 —	6,21 —	6,33 —	6,27 —	6,24
O =	49,05 —	49,21 —	49,07 —	49,12 —	49,05 —	49,19.

Stärkmehl = C_{12} H_{10} O_{10} enthält in 100 Theilen:

C = 44,72
H = 6,14
O = 49,14.

Gummi bei 180° getrocknet = C_{12} H_9 O_9 in 100 Theilen:

C = 47,34
H = 5,85
O = 46,81.

(Atomgewicht des Kohlenstoffes durchgängig = 75,854 des Wasserstoffs = 12,5.)

Fassen wir die wesentlichen Resultate dieser Arbeit zusammen, so würde sich etwa Folgendes herausstellen: das Stärkmehl oder Gummi gleich C_{12} H_{10} O_{10} ist gewissermasen das

Proteïn der Kohlehydrate, der Stoff, der mit einer gröfseren oder geringeren Quantität von Salzen (Kalksalze, phosphorsaurem Kalk) unter Anderem die sogenannten Pflanzenschleime der Chemiker bildet, deren besondere untergeordnete Eigenthümlichkeiten durch die Qualität und Quantität letzterer bedingt werden.

Wir sehen diese Substanz C_{12} H_{10} O_{10}, man mag sie nun Stärkmehl, Gummi, oder sonst wie nennen, einerseits durch Aufnahme der Elemente des Wassers Traubenzucker, andererseits durch Austreten derselben Holzfaser bilden, jenen als veränderlichstes, diesen als beständigstes Endglied der Reihe. Zwischen beiden und dem Mittelgliede finden sich, je nach der Entwickelung der Zelle, die mannichfachsten, stetig fortlaufenden Uebergänge.

Als solche Uebergänge von Stärkmehl oder Gummi zur Holzfaser wären nun die sogenannten Pflanzenschleime, Bassorin, Cerasin, Prunin u. s. w. zu betrachten.

Von dem gallertartigen Aussehen einer Substanz läfst sich kein Schlufs auf ihre Constitution machen. Wer auf den Aggregatzustand so besondern Werth legt, erinnere sich unter hundert andern Beispielen an die gleiche Zusammensetzung von Blut und Muskel etc.

Während der Entwickelung der Pflanzenzelle innerhalb der jährlichen Vegetationsperiode müssen sich diese und zahlreiche ähnliche continuirliche Uebergänge nachweisen lassen, es wäre diefs namentlich im Frühjahr an den sogenannten Cambiumzellen unserer Bäume möglich.

Pectin scheint nicht die grofse Ausbreitung zu haben, die man ihm, vielleicht in Folge des Aggregatzustandes, zugeschrieben.

Wenn wir in diesen und hundert andern Kohlehydraten nur Glieder einer stetig fortlaufenden Reihe, deren eines Endglied Zucker, das andere Holzfaser ist, zu sehen gewohnt sind, so ist es lächerlich, für jedes derselben ein Dutzend neuer Namen, wie Epidermose, Cellulose, Lignin u. s. w. zu fabriciren, man

müfste denn die Zellenmembrane der Eiche Quercose, der Buche Fagose, der Fichte Pinose u. s. w. bezeichnen wollen, daneben jedoch natürlich für die secundären Ablagerungen, den flüssigen Zelleninhalt, die etwa darin suspendirten Körnchen etc. für jede besondere Pflanze eben so viel Namen zu schaffen nicht vergessen.

Zusammensetzung der Lüneburger Salzsoole.

Die Salzsoole zu Lüneburg, eine der reichsten die es giebt, enthält nach den im Laboratorium zu Göttingen angestellten Analysen des Herrn Dr. Hinüber in 1000 Gewichtstheilen 254,277 Theile fester Bestandtheile, wasserfrei berechnet, bestehend aus:

Chlornatrium	246,648
Schwefelsaurem Kalk . . .	3,406
Schwefelsaurer Talkerde . .	2,455
Chlormagnesium	1,271
Schwefelsaurem Kali	0,381
Kohlensaurem Kalk	0,072
Kohlensaurem Eisenoxydul . .	0,015
Kieselerde	0,029
Bromverbindung, Kohlensaure Talkerde, Bitumen	unbestimmbare Mengen.
	254,277.

W.

Chemische Untersuchung einiger Rinden;

von Dr. *C. Stähelin* und *J. Hofstetter*.

Ein für die Pflanzenphysiologie ohne Zweifel nicht unwichtiger Gegenstand wäre die nähere Kenntnifs der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Pflanzenrinden, sowohl der Epidermis als der Borke und des Bastes, gesammelt in verschiedenen Perioden des Jahrs und von verschiedenen Theilen der Pflanze. Diese Kenntnifs ist noch im höchsten Grade unvollkommen, die Schwierigkeit, die verschiedenen Substanzen, die in die Zusammensetzung der Rinden eingehen, zu trennen, rein zu erhalten und ihre Selbstständigkeit als unmittelbare Bestandtheile nachzuweisen, machen eine jede solche Untersuchung zu einer sehr umständlichen und verwickelten Arbeit, und es wird noch einer Reihe fortgesetzter Bemühungen der Chemiker bedürfen, um zu einem befriedigenden Resultate zn gelangen. Unter diesen Umständen glaubten wir annehmen zu dürfen, dafs auch Beiträge von minderem Belange auf einem noch so wenig bebauten Felde nicht ganz ohne Interesse erscheinen möchten; wir erlauben uns daher, die Resultate einer Arbeit, die wir auf Veranlassung unsers verehrten Lehrers, Hrn. Prof. Liebig, unternommen haben, in Folgendem niederzulegen. Unsere Untersuchungen betreffen die Borke einiger Pflanzen; der befolgte Gang war die Ausziehung derselben mittelst verschiedener Lösungsmittel bis zum Zurückbleiben des reinen Rindenskeletts, unter möglichster Vermeidung jeder Zersetzung oder Umänderung der Materien. Bei verschiedenen Aenderungen in der Reihenfolge der Operationen ergaben sich Resultate gleicher Art, was, unter Zuziehung der Elementaranalyse, als Beweis für die Reinheit der Substanzen angenommen wurde.

Rinde von Pinus sylvestris L.

Zur Untersuchung diente die aufgeborstene Borke vom unteren Theile eines ausgewachsenen Baumes; sie bildet gröfsere und kleinere, leicht zerbrechliche Stücke von rothbrauner Farbe, die schichtenweise von einer weifsen, häutigen Substanz, zwischen den Jahresringen, durchzogen sind; in ihnen liegt hier und da eine weifse, körnige, glänzende, nicht krystallinische Masse zerstreut, die sich leicht durch Aether ausziehen läfst. Die Borke wurde von den daran haftenden Unreinigkeiten u. s. w. sorgfältig befreit und als gröbliches Pulver in einem Verdrängungsapparate durch die verschiedenen Lösungsmittel erschöpft.

A. *Behandlung mit Aether.*

Die dadurch erhaltene gelbgefärbte Flüssigkeit wurde bis zu einem gewissen Grade von Concentration eingedampft und sodann durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von einem braunen Farbstoffe befreit, den der nicht vollkommen wasserfreie Aether mit ausgezogen hatte. Die so erhaltene ätherische Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, hinterläfst eine gelbe, weiche, leicht schmelzbare Masse; diese wurde wiederholt mit warmem Alkohol ausgezogen, bis derselbe nichts mehr aufnahm; dadurch wurde eine Lösung erhalten, deren weiteres Verhalten sub b) folgen wird, und als Rückstand eine gelbliche, wachsartige Substanz a).

a) Wachsartige Substanz.

Unlöslich in Wasser, Alkohol, Ammoniak, leicht löslich in Aether. Bei Behandlung mit Kali wird sie nicht verseift. Riecht und schmeckt schwach angenehm aromatisch. Schmilzt bei 54° C., entwickelt beim Erhitzen keinen Acroleïngeruch; brennt mit

stark rufsender Flamme. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

	I.		II.
Kohlenstoff	74,60	—	74,38
Wasserstoff	10,28	—	10,32
Sauerstoff	15,12	—	15,30
	100,00	—	100,00.

Relatives Verhältnifs der Aequivalente:

$$C_{98}\ H_{82}\ O_{15}.$$

b) Alkoholische Lösung.

Hinterliefs im Wasserbade eingedampft einen weichen, salbenähnlichen Rückstand von etwas dunklerer Farbe als die der wachsartigen Substanz a). Dieser Rückstand riecht und schmeckt nach Terpentinöl, verliert aber dieses Verhalten schon beim Erhitzen, so wie beim Kochen mit Wasser; er liefert bei der Behandlung mit Kali und Kochsalz eine bräunliche harte Seife; mit Wasser gekocht wird er spröde, hart; das Wasser färbt sich gelb, reagirt stark sauer, schmeckt stark adstringirend, nicht bitter, schlägt Eisenoxydsalze dunkelgrün und Leimauflösung flockig nieder und hinterläfst beim Abdampfen eine gelbe, nicht krystallinische, gummiähnliche Masse, die sich aber sehr leicht in Wasser und Weingeist löst; diese Gerbsäure ist indefs in so geringer Menge vorhanden, dafs eine nähere Untersuchung damit noch nicht vorgenommen werden konnte. — Der durch Wasser von der Gerbsäure befreite spröde Rückstand, in Alkohol kochend gelöst, scheidet beim Erkalten ein weifses flockiges Pulver ab, das bei 63° C. zu einem schwach gelb gefärbten Oele schmilzt, und in Auflösung bleibt eine braune, pechartige, klebrige Masse, die bei 44,5 C. schmilzt und bei viel niedrigerer Temperatur wieder fest wird. Die Zusammensetzung des weifsen flockigen Pulvers, das geschmolzen und wieder erkaltet eine amorphe, gelbliche, durchscheinende, spröde Masse bildet, wurde gefunden:

Kohlenstoff	74,66
Wasserstoff	11,17
Sauerstoff	14,17.

Verhältnifs der Aequivalente:

$$C_{98}\ H_{89}\ O_{14}.$$

In der braunen pechartigen Masse ergaben sich:

	I.		II.
Kohlenstoff	73,74	—	73,30
Wasserstoff	9,61	—	9,79
Sauerstoff	16,65	—	16,91

welches dem relativen Verhältnifs der Aequivalente

$$C_{98}\ H_{78}\ O_{17}$$

entspricht.

B. *Behandlung mit Alkohol.*

Die durch Aether ausgezogene Borke liefert mit Alkohol eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen Rückstand von gleicher Farbe hinterläfst. Dieser wurde, um noch beigemengte wachsartige Substanzen zu entfernen, einige Male mit Aether behandelt, der noch eine geringe Menge der besagten Körper aufnahm. Der braune Rückstand ist nicht löslich in kaltem Wasser, nur bei längerem Stehen färbt sich dasselbe durch Zersetzung der Subztanz gelb; kochendes Wasser löst ihn theilweise, die Lösung reagirt stark sauer und schmeckt herb zusammenziehend; er ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; leicht löslich in Ammoniak und fixen Alkalien. Aus seiner alkalischen Lösung wird durch Säuren in rothbraunen Flocken eine Substanz gefällt, die in ihrer Zusammensetzung, so wie in ihren chemischen Eigenschaften, von ihm abweicht und die sich wieder bildet, als rothbraunes Pulver niederfallend, wenn die von ihr abfiltrirte gelbe Flüssigkeit bei Ueberschufs von Säure der Luft ausgesetzt bleibt. — Die Analyse unseres Körpers ergab:

	I.		II.		Mittel
Kohlenstoff	57,45	—	57,40	—	57,425
Wasserstoff	5,22	—	5,05	—	5,135
Sauerstoff					36,459
Stickstoff	0,942	—	1,02	—	0,981.

Die kleine Menge Stickstoff, die in dieser Zusammensetzung vorhanden ist, konnte im Verlaufe der weiteren Untersuchung des Körpers nicht wieder aufgefunden werden. — Wenn man den Körper in wenig kochendem Alkohol löst und allmälig unter stetem Umrühren heifses Wasser in die Lösung giefst, so erfolgt eine Trennung; es entsteht ein rothbrauner Niederschlag, den wir mit a, und eine sauer reagirende Flüssigkeit, die wir mit b bezeichnen wollen. Der Niederschlag mufs sogleich nach der Fällung getrennt und mit kochendem Wasser ausgewaschen werden, unter möglichster Vermeidung des Luftzutrittes, welcher leicht eine Zersetzung der Flüssigkeit b hervorbringt.

a) Niederschlag (Farbstoff).

Besitzt eine rothbraune, etwas hellere Farbe, als die angewandte Substanz; er löst sich in Alkohol nicht mehr auf, ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsteinsäure und Oxalsäure, sehr wenig löslich in Essigsäure, leicht löslich in Alkalien mit tiefbraunrother Farbe. Geruch- und geschmacklos. Schmilzt nicht in der Hitze, brennt mit rufsender Flamme und hinterläfst viel schwerverbrennliche Kohle. Enthält keinen Stickstoff. Bleibt an der Luft unverändert; mehre Tage mit Wasser befeuchtet unter einer mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke gelassen, zeigt sich weder eine Veränderung des Volums des Gases, noch seiner Beschaffenheit. — Die Zusammensetzung der Substanz ergab sich aus folgenden Analysen, wovon I — III directe Verbrennungen der Substanz (die jedoch in III auf andere Weise dargestellt war, als in I und II), IV aber die Verbrennung der unten folgenden Bleiverbindung I, 1. Darstellung, sind:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	63,00	—	63,13	—	62,47	—	62,41
Wasserstoff	4,39	—	4,27	—	4,31	—	4,23
Sauerstoff	32,61	—	32,60	—	33,22	—	33,36.

Die Formel

$$C_{20}\ H_8\ O_8$$

für die Substanz giebt die Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	62,77	—	62,78
Wasserstoff	4,12	—	4,30
Sauerstoff	33,10	—	32,92.

Wir bezeichnen diesen Körper mit dem Namen Phlobaphen (φλοιός, Rinde; βαφή, Färben).

Zwei Bleiverbindungen der Substanz wurden durch Fällung der ammoniakalischen Auflösung mittelst neutralen essigsauren Bleioxyd dargestellt; die Analysen ergaben:

1. Darstellung.

	I.		II.
Bleioxyd	42,15	—	42,13
Kohlenstoff	35,25	}	57,87
Wasserstoff	2,70	}	
Sauerstoff	19,90	}	

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$4\ Pb\ O + 3\ C_{20}\ H_8\ O_8 + aq.$$

welche giebt:

	berechnet		gefunden
Bleioxyd	43,10	—	42,14
Kohlenstoff	35,17	—	35,25
Wasserstoff	2,41	—	2,70
Sauerstoff	19,32	—	19,91.

2. Darstellung:

	I.		II.
Bleioxyd	66,96	—	66,87
Substanz	33,04	—	33,13

für welche Zusammensetzung man die Formel erhält:

$$4\ PbO + C_{20}\ H_8\ O_8 + 3\ aq.$$

oder:

	berechnet		gefunden
Bleioxyd	66,94	—	66,91
Kohlenstoff	18,21	—	18,09
Wasserstoff	1,65	—	1,80
Sauerstoff	13,20	—	13,20.

Die ammoniakalische Auflösung der Substanz durch Schwefelsäure gefällt, giebt einen Niederschlag, der ganz dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt, wie der, welchen man aus der ammoniakalischen Auflösung der ersten in B. erhaltenen (stickstoffhaltigen) Materie durch Säure erhält; seine Verbrennung lieferte:

	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	60,13	—	59,98
Wasserstoff	4,60	—	4,44
Sauerstoff	35,27	—	35,58

womit die Formel

$$C_{20}\ H_8\ O_8 + aq$$

stimmt.

b) Wässrige Auflösung.

Reagirt sauer, fällt Eisenchlorid dunkelgrün. Sie besitzt eine gelbliche Farbe und einen stark adstringirenden Geschmack, setzt an der Luft rasch ein rothbraunes Pulver ab, wird durch Metalle und Erdsalze niedergeschlagen. Um ihre Bleiverbindung zu erhalten, mufste die Lösung gleich nach ihrem Erhalten kochend mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden, weil sie beim Stehenlassen sich rasch zersetzt; der durch das neutrale essigsaure Bleioxyd erhaltene Niederschlag von grauer Farbe lieferte bei der Untersuchung folgende Resultate:

in 100 Thl. sind enthalten:

	I.		II.
Bleioxyd	34,90	—	34,68
Substanz	65,10	—	65,32

mit 1394,5 Bleioxyd verbinden sich sonach 2613,8 Substanz. — Die Elementaranalyse ergab:

	I.		II.		Mittel:
Kohlenstoff	38,11	—	37,74	—	37,92
Wasserstoff	2,49	—	2,48	—	2,49
Sauerstoff					24,80
Bleioxyd					34,79.

Daraus folgt die Formel der an das Bleioxyd gebundenen Substanz C_{20} H_8 O_{10} (Atomgewicht = 2616,9) und die der Bleiverbindung $PbO + C_{20}$ H_8 O_{10}, welche berechnet giebt:

Bleioxyd	34,76
Kohlenstoff	37,82
Wasserstoff	2,49
Sauerstoff	24,93.

Unsere Flüssigkeit setzt, wie erwähnt, an der Luft rasch ein rothbraunes Pulver ab; dasselbe geschieht beim Eindampfen; der auf diese Weise entstandene Absatz stellt trocken ein hellrothbraunes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver dar, das sich in Alkohol beim Kochen vollständig auflöst. Es wurde wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen und lieferte dann bei der Analyse:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	59,61	—	60,21	—	59,97
Wasserstoff	4,63	—	4,54	—	4,43
Sauerstoff	35,76	—	35,25	—	35,57

entsprechend der Formel:

C_{20} H_9 O_9

oder C_{20} H_8 O_8 + aq.

Bei Vergleichung dieser Zusammensetzung mit derjenigen der obigen Bleiverbindung, zeigt sich in ersterer ein geringerer Sauerstoffgehalt; da nun die Lösung offenbar nur durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft den rothbraunen Absatz zu

bilden vermag, welcher weniger Sauerstoff enthält, als die Substanz in der Bleiverbindung, so läfst sich schliefsen, dafs in der Flüssigkeit b) und mithin in der Bleiverbindung zwei verschiedene Stoffe vorhanden sind, von denen der eine weniger Sauerstoff enthält, als nöthig wäre, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, der andere aber mehr. Es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, die beiden Materien vollständig von einander zu trennen und von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Bei Behandlung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Erwärmen entsteht dieselbe Lösung b) wieder, die sich so lange nicht zersetzt, als Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit vorhanden ist, es aber nach Entfernung desselben unter Bildung des gleichen Absatzes $C_{20} H_8 O_8 + aq.$ und unter denselben Bedingungen thut. — Chlor durch die Flüssigkeit b) geleitet, fällt sogleich ein rothes Pulver, in welchen eine gewisse Menge Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist.

C. *Behandlung mit Alkali.*

Aus der durch Aether und Alkohol erschöpften Rinde nehmen kohlensaure Alkalien äufserst wenig auf, daher eine verdünnte Lösung von Aetzkali angewandt wurde. Die erhaltene dunkelbraunrothe Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gefällt. Es entsteht ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit besitzt kaum noch eine gelbe Farbe und hinterläfst beim Verdampfen nur Spuren organischer Materie, von der nicht vollkommenen Unlöslichkeit des Niederschlages in Wasser herrührend. Der Niederschlag ist vollkommen unlöslich in Aether, kaum etwas in kochendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Er wurde zur Entfernung etwas beigemengter Kieselsäure und zur weiteren Reinigung mehrmals in Alkohol gelöst und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand zeigt ganz dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, wie der durch Schwefelsäure aus der ammoniakalischen Lösung

des Farbestoffes B. a) enthaltene Niederschlag (von B. a) am Ende). Frisch aus seiner alkalischen Lösung gefällt, scheint er leichter löslich in Wasser, so wie in Essigsäure. Eingetrocknet wird er sogar etwas schwer löslich in Alkohol und fast ganz unlöslich in Wasser und Essigsäure auch beim Erhitzen. In allen Mineralsäuren ist er unlöslich. Baryt- und Kalksalze schlagen ihn aus einer ammoniakalischen Lösung mit rothbrauner Farbe vollständig nieder. Bei der Verbrennung ergab sich seine Zusammensetzung:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	59,69	—	59,47	—	59,98
Wasserstoff	4,54	—	4,64	—	4,44
Sauerstoff	35,77	—	35,89	—	35,58

$= C_{20}\ H_8\ O_8 + aq.$

D. *Behandlung mit Säure.*

Verdünnte Salz- und Schwefelsäure ziehen aus der durch die vorhergehenden Behandlungen erschöpften Rinde ganz geringe Mengen unorganischer Stoffe, Kalk u. s. w., Wasser gar nichts aus.

E. *Skelett der Rinde.*

Die endlich durch alle genannten Lösungsmittel erschöpfte Borke hinterläfst ein Skelett von hellbrauner Farbe, geschmack- und geruchlos, zähe, etwas faserig und biegsam, brennbar. Bei 150° C. getrocknet, wurde seine Zusammensetzung gefunden:

	I.		II.		Aeq.		berechnet
Kohlenstoff	52,08	—	52,20	—	34	—	52,20
Wasserstoff	5,52	—	5,61	—	21	—	5,30
Sauerstoff	42,40	—	42,19	—	21	—	42,50

F. *Verhalten der Rinde gegen Wasser.*

Die rohe Rinde (vor der Behandlung mit Lösungsmitteln) giebt an Wasser sehr wenig einer gerbsäureähnlichen Substanz

ab, die Lösung ist gelblich gefärbt, wird an der Luft etwas dunkler, färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Hingegen nach der Behandlung mit Aether liefert Wasser eine tief dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft sehr rasch theilweise zersetzt und einen rothbraunen Absatz bildet, der sich in kochendem Wasser fast gar nicht mehr auflöst. Dieser Absatz bildet nach mehrmaligem Auswaschen mit kochendem Wasser ein rothbraunes Pulver, löslich in Alkohol und Alkalien, dessen Zusammensetzung, bei 100° C. getrocknet, sich ergab:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	57,38	—	57,62	—	57,70
Wasserstoff	4,40	—	4,51	—	4,27
Sauerstoff	38,22	—	37,87	—	38,03

$= C_{20}\ H_9\ O_{10}$.

Auch nach dem Behandeln des Absatzes mit Ammoniak und Wiederfällen durch Schwefelsäure, wurde dieselbe Zusammensetzung wieder gefunden. — Es bedarf noch einer genaueren Untersuchung dieses wässerigen Auszugs, da wahrscheinlich dieselbe sauerstoffreichere Substanz mit der sauerstoffärmeren darin enthalten ist, die sich in der wässerigen Lösung des alkoholischen Extractes B. b) findet.

Beim Ueberblicke des Vorübergehenden zeigt sich, dafs der Stoff $C_{20}\ H_8\ O_8$, den wir Phlobaphen nennen, eine Hauptrolle in der Borke spielt, und als die Grundlage der färbenden Substanzen derselben anzusehen ist; er ist, nach dem Skelette, im gröfsten Verhältnisse in der Borke enthalten, der alkoholische Auszug besteht zum gröfseren Theile aus ihm und der alkalische Auszug ganz; in dem alkoholischen Auszuge scheint er vermöge der Verbindung mit der gerbsäureartigen Substanz B. b) in Alkohol gelöst zu seyn, von ihr getrennt ist er in demselben unlöslich; in Verbindung mit 1 Aeq. Wasser, wie er aus seiner ammoniakalischen Auflösung und aus dem alkalischen Auszug der Rinde durch Fällen mit Säure und aus der wässerigen Lö-

sung B. b) durch Wirkung der Luft erhalten wird, ist er in Alkohol wieder löslich; seine Auflösung in Alkalien scheint durch Aufnahme eines Aeq. Wassers bedingt zu seyn, da er daraus als $C_{20}\ H_8\ O_8$ + aq. gefällt wird, während er aus der alkoholischen Auflösung in B. bei der Behandlung mit Wasser ohne Wasseraufnahme niederfällt; in den Bleiverbindungen ist das Wasser durch Bleioxyd ersetzt; in der durch Aether und Alkohol erschöpften Rinde scheint er frei enthalten zu seyn.

Wie sich im Folgenden zeigen wird, wurde derselbe Stoff auch wieder in den andern Rinden gefunden.

Rinde von Platanus acerifolia W.

Zur Untersuchung wurde die Rinde genommen, die sich von selbst vom Stamme der Platanen ablöst, von den anhaftenden Unreinigkeiten befreit und gröblich gepulvert den verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen.

A. *Behandlung mit Aether.*

Liefert eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine beträchtliche Menge eines gelblichen Pulvers hinterläfst. Dieses, mit verdünntem Kali gekocht, um es von etwas beigemengtem Farbstoffe zu befreien, dann zur weiteren Reinigung in Aether aufgelöst und eingetrocknet, stellt ein gelblich weifses, amorphes Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack. In Wasser ist dasselbe unlöslich, es löst sich leicht und vollständig in Alkohol und Aether, nicht in Kali, läfst sich nicht verseifen. Beim Erhitzen in wässerigem Ammoniak löst es sich, jedoch schwierig, auf und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig und gelatinös wieder ab. In Säuren ist es ganz unlöslich. Schmilzt bei ungefähr 180 C. zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit und verbrennt unter Entwickelung eines aromatischen Geruches mit heller, rufsender Flamme. In einer Retorte erhitzt, geht bei un-

gefähr 200° C. ein gelbes Oel über und zurück bleibt eine beträchtliche Menge Kohle. Seine Analyse ergab:

	I.		II.
Kohlenstoff	79,78	—	79,49
Wasserstoff	10,93	—	11,09
Sauerstoff	9,29	—	9,42

Alkohol und Wasser nehmen aus der mit Aether erschöpften Rinde nichts mehr auf, kohlensaure Alkalien sind ebenfalls fast ohne Einwirkung, daher sofort zur Ausziehung mittelst Kali geschritten wurde.

B. *Behandlung mit Kali.*

Die durch eine verdünnte Lösung von Kali erhaltene braunrothe Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gefällt, es entsteht ein flockiger, rothbrauner Niederschlag, der, ausgewaschen und getrocknet, ein amorphes Pulver von gleicher Farbe darstellt. Dieses wurde, zur Entfernung beigemengter Kieselerde, mehrmals in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung eingedampft. Die erhaltene Substanz ist unlöslich in Aether, etwas löslich in Wasser, mehr in kochendem, als in kaltem, löslich in Alkohol und in Ammoniak; geruchlos, von schwach adstringirendem Geschmack. Verglichen mit der auf gleiche Weise aus der Kieferborke erhaltenen Substanz besitzt sie dieselben physikalischen Eigenschaften, in ihrer Zusammensetzung ein Aequiv. Wasser mehr, nämlich:

	I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff	57,13	—	57,33	—	57,42
Wasserstoff	4,73	—	4,87	—	4,72
Sauerstoff	38,14	—	37,80	—	37,85

$= C_{20}\ H_8\ O_8 + 2$ aq.

Salzsäure zieht aus der mit Kali erschöpften Rinde eine geringe Menge anorganischer Materien aus.

Das zurückbleibende Skelett besitzt die gröfste Aehnlichkeit mit dem der Kieferrinde und gleiche Zusammensetzung, nämlich:

	I.		II.
Kohlenstoff	51,69	—	52,03
Wasserstoff	5,50	—	5,41
Sauerstoff	42,81	—	42,56.

$= C_{34}\ H_{21}\ O_{21}$.

Rinde der China flava.

Die gröblich gepulverte Rinde wurde mit Aether erschöpft, der eine geringe Menge eines gelben, durchscheinenden, fettartigen Körpers, nebst Spuren von Chinin auszog und dann mit Alkohol behandelt.

Behandlung mit Alkohol.

Giebt eine dunkel braunrothe Auflösung; sie wurde so weit abgedampft, als sie noch eine klare, möglichst concentrirte Flüssigkeit darstellte und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt; es entsteht ein starker, rothbrauner Niederschlag, der filtrirt und gut ausgewaschen wurde. Das Filtrat enthält eine verhältnifsmäfsig grofse Quantität Chinin; es wurde mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag mit Alkohol behandelt, wo sodann reines Chinin erhalten ward. Der auf dem Filter gebliebene rothbraune Rückstand löst sich zum Theil in Ammoniak auf und liefert durch diese Behandlung den unlöslichen Theil a) und die Lösung b).

a) In Ammoniak unlöslicher Theil.

Stellt ein braunrothes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, ist in Schwefelsäure und Salzsäure nicht löslich, etwas löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Nicht schmelzbar. Verbrennt mit Flamme und hinterläfst viel Kohle. Er wurde zu weiterer Reinigung mehrmals mit Alkohol behandelt und dann der Analyse unterworfen; sie gab:

	I.		II.
Kohlenstoff	64,68	—	65,24
Wasserstoff	6,16	—	6,20
Sauerstoff	29,16	—	28,56

b) Ammoniakalische Lösung.

Wurde mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag getrocknet; dieser ist jetzt in Alkohol nur noch theilweise löslich und zerfällt also bei der Behandlung in zwei Theile: *α*) Lösung und *β*) Rückstand.

α) Der in Alkohol lösliche Theil stellt nach dem Eintrocknen eine schwarze, glänzende Masse dar, die ein rothbraunes Pulver giebt. Löst sich nicht mehr in Ammoniak, nicht in Mineralsäuren, sehr wenig in Essigsäure und gar nicht in Wasser, nur in kochendem Alkohol löst sie sich noch vollständig auf, jedoch auch nicht leicht. Ihr Verhalten ist wie das des vorigen Körpers a), so wie ihre Zusammensetzung dieselbe ist, nämlich:

Kohlenstoff	64,75
Wasserstoff	6,26
Sauerstoff	28,99.

Es entspräche somit der Formel:

$$C_{21}\ H_{12}\ O_7,$$

welche ergäbe:

Kohlenstoff	65,21
Wasserstoff	6,13
Sauerstoff	28,66.

β) Rückstand, stellt ein braunrothes Pulver dar, unlöslich in Alkohol, Wasser, Aether und Säuren, leicht löslich in Alkalien, brennbar, nicht schmelzbar. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Fällen mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd eine Bleiverbindung dargestellt. Die Analysen ergaben:

	Substanz selbst		Bleiverbindung
Kohlenstoff	62,55	—	18,57
Wasserstoff	4,41	—	1,39
Sauerstoff	33,04	—	10,18,

correspondirend der Formel:

$$C_{20}\ H_8\ O_8.$$

In 100 Tht. Bleiverbindung sind enthalten:

	I.		II.		Mittel
Bleioxyd	69,95	—	69,76	—	69,85
Substanz	30,05	—	30,24	—	30,15.

Die Formel:

$$4\ PbO + C_{20}\ H_8\ O_8$$

giebt:

	berechnet		gefunden
Bleioxyd	69,77	—	69,85
Kohlenstoff	18,98	—	18,57
Wasserstoff	1,25	—	1,39
Sauerstoff	10,00	—	10,19.

Wir haben in der alkoholischen Auflösung, nebst den organischen Basen, zwei in ihrer Zusammensetzung verschiedene braune Farbstoffe; der Erstere, nämlich $C_{21}\ H_{12}\ O_7$, hat sich offenbar, wie sich aus seiner geänderten Löslichkeit in Ammoniak ergiebt, während der Operationen erst aus einem andern gebildet, den zu isoliren nicht gelungen ist; der Zweite, das Phlobaphen $C_{20}\ H_8\ O_8$, hat sich entweder auch erst im Laufe der Operationen gebildet, oder er hatte seine ursprüngliche Löslichkeit in Alkohol, ähnlich wie bei dem gleichen Farbstoffe in der Kieferrinde, einem andern Stoffe zu verdanken.

Behandlung mit Kali.

Die mit Alkohol erschöpfte Rinde wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt und die braunrothe Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag hat ganz dieselbe physikalische und chemische Beschaffenheit, wie der aus der kalischen Behandlung der Kieferrinde erhaltene; seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	59,35
Wasserstoff	4,59
Sauerstoff	36,06.

entspricht also der Formel:

$$C_{20}\ H_8\ O_8 + aq.$$

Die aus seiner alkoholischen Lösung durch eine Auflösung von neutralem, essigsauren Bleioxyd in Alkohol dargestellte Bleiverbindung enthält:

	I.		II.		Mittel
Bleioxyd	70,58	—	69,99	—	70,28
Substanz	29,42	—	30,01	—	29,72,

ihre Formel ist also:

$$4\ PbO + C_{20}\ H_8\ O_8,$$

welche, berechnet, 69,77 Bleioxyd und 30,23 Substanz entspricht.

Rinde von Betula alba.

Aufgeborstene Borke von einem alten Baume, am unteren Theile des Stammes, wurde, nach gehöriger Reinigung ihrer Oberfläche, als gröbliches Pulver den successiven Lösungsmitteln unterworfen. Die Borkenstücke sind von rothbrauner Farbe, mit einer weifsen, harzigscheinenden Substanz körnig durchmengt, hart und zerreiblich. Wasser ist vor der Behandlung mit Aether, wie bei der Kieferrinde, fast ohne Einwirkung auf die Rinde, während aus der mit Aether ausgezogenen Borke schon kaltes Wasser eine beträchtliche Menge einer braunrothen Substanz aufnimmt.

Die durch die Behandlung mit Aether erhaltene, gelbe Flüssigkeit, deren Farbe in concentrirtem Zustande gelbroth ist, lieferte beim Eindampfen eine amorphe, gelbe Masse, die in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, in kochendem sich löst, beim Erkalten aber sich wieder ausscheidet. Kochendes Wasser löst sie nicht, färbt sich jedoch gelbroth, reagirt dann etwas sauer und hinterläfst beim Eindampfen einen geringen, gelben Rückstand, der sich in Wasser wieder löst. Nach mehrmaligem Auskochen der Substanz mit Wasser stellt sie eine sprödere, gelblich weifse, amorphe, körnige Masse dar, leicht löslich in Aether zu einer gelben Flüssigkeit, schwerlöslich in Alkohol und beim Erkalten sich daraus wieder abscheidend; unlöslich in verdünnten Alkalien,

nicht verseifbar; beim Verbrennen entwickelt sie einen schwach aromatischen Geruch; sonst geruch- und geschmacklos; beim Reiben elektrisch; schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit; die Analyse liefert:

	I.		II.
Kohlenstoff	80,00	—	79,98
Wasserstoff	10,16	—	10,32
Sauerstoff	9,84	—	9,70.

Diese Zusammensetzung, so wie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers nähern sich sehr denen des aus dem ätherischen Auszuge der Platanenrinde erhaltenen.

Die durch Aether erschöpfte Rinde lieferte bei der Behandlung mit Alkohol und nachherigem Verfahren wie bei der Kieferrinde, als Hauptbestandtheil, den gleichen unauflöslichen Farbstoff, wie Letztere, dessen Zusammensetzung sich ergab:

Kohlenstoff	62,37
Wasserstoff	4,35
Sauerstoff	33,28

$= C_{20}\ H_8\ O_8$.

Die Behandlung mit Kali lieferte eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, die mit Salzsäure gefällt wurde und wieder dieselbe Substanz wie bei den vorigen Rinden ergab, deren Zusammensetzung:

Kohlenstoff	59,87
Wasserstoff	4,67
Sauerstoff	35,46

der Formel:

$$C_{20}\ H_8\ O_8 + aq.$$

entspricht.

Chemische Untersuchung des Jalappenharzes; von Dr. *G. A. Kayser* aus Hermannstadt.

Es kommen gewöhnlich zwei Sorten Jalappenwurzeln im Handel vor, aus denen das Jalappenharz gewonnen wird. Die eine Sorte, die zuerst in den Handel gebracht wurde, und noch jetzt am häufigsten angetroffen wird, ist die Radix Jalappae tuberosae seu ponderosae, sie stammt von Ipomaea Schiedeana Zuccar, einer am östlichen Abhange der mexicanischen Anden, in der Gegend von Chiquonquiaco wachsenden und von Schiede entdeckten Pflanze. Die Wurzel kommt im Handel in nufsgrofsen bis faustgrofsen Stücken vor, die bald ganz, bald in Scheiben zerschnitten, oder in zwei bis drei Theile getheilt sind. Die Aufsenfläche derselben ist mehr oder minder dunkelgraubraun, runzlich und rauh. Sie ist ziemlich hart, von glänzend harzigem, ebenem Bruch, schwer pulverisirbar. Das Pulver besitzt eine bräunliche Farbe, einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch und einen kratzenden Geschmack.

Die zweite Sorte, die vor einigen Jahren in grofser Quantität unter dem Namen Jalappenstengel, Stipites Jalappae, in den Handel gebracht wurde, jetzt aber viel seltener angetroffen wird, ist die Radix Jalappae laevis seu fusiformis; sie stammt von Ipomoea orizabensis. Pellete, einer in der Nähe der mexicanischen Stadt Orizabu wild wachsenden und durch den Apotheker Ledanois in Mexiko bekannt gewordenen Art. Die Wurzel kommt im Handel in ein bis drei Zoll langen und anderthalb bis zwei Zoll dicken Stücken vor, die etwas lichter gefärbt sind, als die Jalappa tuberosa und eine stark faserige Structur haben; ihr Geruch und Geschmack ist dem der Jalappa tuberosa gleich, aber schwächer.

Folgende Namen sind der Ipomoea Schiedeana Zuccar von

verschiedenen Botanikern gegeben worden, als: Convolvolus Purga seu Purga de Jalappa Schiede. Convolvolus Purga Wenderoth. Ipomoca Purga Hayne. Convolvolus officinalis Pellet. Convolvolus Jalappa Linne gehört der Gattung der Batatas an, die kein Purgirharz enthält.

Der Hauptbestandtheil beider Sorten ist ein eigenthümliches Harz, das etwa 10 pC. derselben ausmacht.

Ich habe mich hier durchwegs der Bezeichnung Radix Jalappae bedient, weil dieselbe jetzt noch überall im Gebrauche, obgleich sie morphologisch unrichtig ist und man dafür die richtigere „Knollenstock, cormus" setzen sollte.

Früher kam nur das Harz aus der Wurzel der Ipomoea Schiedeana gewonnen, im Handel vor und die vorschriftsmäfsige Bereitung desselben aus dieser Wurzel ist in allen Pharmacopoeen aufgenommen worden. Seit Einführung der Radix Jalappae fusiformis kam nun auch das aus dieser Wurzel gewonnene Harz theils rein, theils mit dem vorigen gemischt, im Handel vor, da auch jetzt beide Wurzeln gemischt im Handel angetroffen werden.

Ich habe mich besonders mit der Untersuchung des aus der Wurzel der Ipomoea Schiedeana erhaltenen Harzes beschäftigt. Der erste, der über die Natur dieses Harzes Aufschlufs gab, war Cadet de Gassicourt in seiner Abhandlung über die Jalappenwurzel *). Er bekam durch Behandeln des sorgfältig mit warmem und kaltem Wasser ausgewaschenen Harzes mit Aether $^{3}/_{10}$ desselben in Auflösung, die nach dem Verdunsten einen Rückstand gab, der schwer auszutrocknen war. Diese Substanz war dunkelbraun, in dünnen Lagen durchsichtig, in Masse beinahe schwarz und undurchsichtig, von der Consistenz eines Pflasters, fettig und weich anzufühlen, auf dem Papier einen Fettfleck hinterlassend, in der Wärme sich leicht zersetzend, wobei sich

*) Journ. de Pharmacie t. III.

ein bituminöser Geruch und eine erstickende Schärfe verbreitete und im Rückstand Kohle hinterlassend. Die $^{7}/_{10}$ des in Aether unlöslichen Theiles hatten harzige Beschaffenheit, schmolzen in der Wärme leicht und verbreiteten bei der Zersetzung keinen so starken Geruch. Der in Aether unlösliche Antheil des Jalappenharzes löste sich in Alkalien und gab im Ueberschufs mit Schwefelsäure versetzt, keinen Niederschlag, wogegen der in Aether lösliche Theil in Kali gelöst, einen Niederschlag gab. Tromsdorf*) bestätigte die Angabe von Cadet de Gassicourt über die Constitution des Jalappenharzes, nur fand er nicht, dafs sich $^{3}/_{10}$, sondern nur $^{1}/_{10}$ des Harzes in Aether löste.

Buchner und Herberger haben ebenfalls das Jalappenharz einer Untersuchung unterworfen **) und glaubten gefunden zu haben, dafs das Jalappenharz aus einem basischen Antheil dem Jalappin, verbunden mit einer Harzsäure bestehe. Sie versetzten eine alkoholische Lösung des Jalappenharzes mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker, wobei sie einen geringen, flockigen Niederschlag erhielten; die abfiltrirte Flüssigkeit versetzten sie mit Wasser, der dadurch entstandene und getrocknete Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und mit Ammoniak und Wasser niedergeschlagen, ein anderer Theil wurde in Alkohol gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und mit Bleioxydhydrat versetzt; die von schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und mit starkem Alkohol ausgezogen. Sie erhielten durch Abdampfen eine durchsichtige, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, die sich leicht pulvern liefs, mit heller, etwas rufsender Flamme verbrannte und eine glänzende poröse Kohle hinterliefs, die sich fast ohne Rückstand verflüchtigte. Dieselbe löste sich leicht in

*) Dessen n. Journ. d. Pharm. XXV S. 193.
**) Buch. Rep. Bd. 37 S. 103.

concentrirter Essigsäure, schwieriger in Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelte sie in eine nach Krotonsäure riechende Flüssigkeit, aus der sich durch Wasser ein bräunliches Harz ausschied. In contrirten Lösungen der Aetzalkalien war das Jalappin kaum in höherem Grade löslich, als in heifsem Wasser Die obige Bleiverbindung wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie erhielten eine braune, scharf bitterliche, in Wasser unlösliche, in Alkalien lösliche Masse. Mit Jalappin zusammengebracht, liefert sie eine Masse, die alle Eigenschaften des gewöhnlichen Jalappenharzes besafs.

Göbel lieferte zuerst eine Analyse des Jalappenharzes C = 36,62, H 9,47 O = 53,91, die aber ganz falsch, da schon beim ersten Anblick der Analyse der angegebene Sauerstoffgehalt von 53,91 pC. für ein Harz höchst unwahrscheinlich scheint.

Zuletzt hat noch Johnston *) bei Gelegenheit seiner gröfseren Arbeit über die Harze auch das Jalappenharz untersucht und von Cadet und Buchner abweichende Resultate erhalten. Er digerirte zerschnittene Jalappenwurzeln mit kaltem Alkohol drei Wochen lang und dampfte die erhaltene Auflösung zur Trockne. Er erhielt eine dunkelbraune Masse, die in der Kälte zu zerfliefsen begann; diese Masse zog er mit siedendem Wasser aus, wobei sich ²/₃ auflösten, während ¹/₃ zurückblieb, welches sich in Aether vollkommen auflöste. Er schlofs daraus, dafs der alkolische Auszug der Jalappenwurzel ein einziges in Aether lösliches Harz enthalte, und dafs man bisher die ²/₃ der in siedendem Wasser löslichen, nicht harzigen Stoffe als ein zweites Harz der Jalappe betrachtet habe. Auf diese Ansicht werde ich später zurückkommen. Die Auflösung des Harzes in Aether dampfte er ab, erhitzte bis 230° F, bis es trocken und

*) Philosophical Transactions Part II p. 342.

fest wurde, analysirte hierauf das bei 200° F. getrocknete Harz und bekam mit CuO verbrannt, folgende Resultate.

	A.		B.		C.		D.		berechnet
C =	56,80	—		—	57,44	—	57,71	—	57,88
H =	8,24	—	8,16	—	8,58	—	8,40	—	8,03
O =	34,96	—		—	34,08	—	33,89	—	34,09
	100,00	—		—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Er berechnet folgende Formel:

$$C_{40}\ H_{34}\ O_{18}.$$

Um sich von der Reinheit seiner Substanz zu überzeugen, behandelte er das aus der ätherischen Lösung erhaltene Harz zum zweitenmal mit heifsem Wasser, wobei sich noch so viel löste, dafs eine gelbe Auflösung erhalten wurde. Der Rückstand in Alkohol gelöst, abgedampft, getrocknet und mit CuO verbrannt, gab ihm folgendes Resultat:

C	=	57,34
H	=	8,33
O	=	34,34
		100,00.

Dieses war ihm die Bestätigung seines oben erhaltenen Resultats.

Diese widersprechenden Angaben der Chemiker machten es wünschenswerth, das Jalappenharz einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen und durch Hrn. Prof. Liebig dazu veranlafst, habe ich dieselbe unternommen, von deren Resultat ich hier einiges mittheile.

Das Jalappenharz, mit dem ich operirte, wurde aus der genau pharmacognostisch bestimmten Wurzel der Ipomoea Schiedeana Zuccar dargestellt. Zu dem Behufe behandelte man dieselbe mit Alkohol von 80 pC. Der erhaltene Auszug wurde mit Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt, das ausgeschiedene dunkelbraune Harz, welches man mit Wasser auskochte

und hierauf mit heifsem Wasser so lange auswusch, als dieses noch etwas aufnahm, löste man in 80 pC. Alkohol wieder auf und digerirte die Auflösung einigemal mit ausgewaschener Thierkohle, bis dieselbe eine helle, schwach weingelbe Farbe erhielt, die abfiltrirte, alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Das erhaltene Harz von schwach gelblicher Farbe und der Consistenz des venetianischen Terpentins, kochte man mit destillirtem Wasser aus und behandelte es noch einigemal mit Wasser; das Wasser nimmt eine unbedeutende Quantität Harz auf. So gereinigt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft, stellte das Harz eine schwach gelblichweifs gefärbte, sehr brüchige Masse dar, die den bekannten Jalappengeruch besafs. Zur Trennung seiner Bestandtheile behandelte man dasselbe folgendermafsen. Das trockne Harz wurde in einer Retorte mit Aether übergossen und ausgekocht, die erste Portion Aether färbte sich gelb, es wurde mit immer erneuertem Aether das Auskochen so lange fortgesetzt, bis der Aether durchaus nichts mehr aufnahm und farblos blieb. Um aber vollends allen in Aether löslichen Theil aus dem Harze zu entfernen, löste man es abermals in wenig Alkohol auf und schlug dasselbe hierauf mit Aether nieder. Es ist dazu eine ziemliche Quantität Aether nöthig, da das Harz in alkoholhaltigem Aether nicht unlöslich ist. Auf diese Art erhielt man ein farbloses, ganz durchsichtiges Harz, von dem eine dünne, trockne Schicht auf einer Glasplatte kaum durch das Auge unterschieden werden konnte. Das Harz wurde hierauf im Wasserbade abgedampft und getrocknet.

Die Eigenschaften des auf diese Art so vollkommen als möglich gereinigten Harzes waren folgende:

Es stellte zerrieben ein fast weifses Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus dieser alkoholischen Lösung wird es durch Wasser mit weifser Farbe gefällt, der entstandene Niederschlag ist in Ammoniak und Essigsäure vollständig auflöslich.

Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer; in Kali, Natron, kohlensauren Alkalien ist es in der Kälte wenig, in der Wärme aber vollständig löslich; Säuren schlagen es aus dieser Lösung nicht wieder nieder. In starkem Ammoniak ist es in der Kälte vollständig löslich mit hellbräunlicher Farbe, nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen, erhält man eine neutrale Lösung, die in allen Verhältnissen mit Alkohol und Wasser mischbar ist. Die Lösung dieses neutralen Ammoniaksalzes wird durch salpetersaures Silberoxyd, durch neutrales, essigsaures Bleioxyd, durch Chlorbarium und durch schwefelsaures Kupferoxyd nicht gefällt, nur mittelst basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man einen flockigen Niederschlag. Die Auflösungen des Kali- und Natronsalzes verhalten sich gegen diese Reagentien ganz wie die des Ammoniaksalzes. Um eine Verbindung des Harzes mit Erd- und Metalloxyden in fester Form darzustellen, die auf dem obigen Wege nicht zu erreichen war, kochte man eine alkoholische Lösung des Harzes mit Bleioxyd, Kalkhydrat und Magnesia, aber in der abfiltrirten Flüssigkeit liefsen sich die genannten Oxyde nicht nachweisen, das Harz wurde durch Wasser unverändert niedergeschlagen, auch war im Rückstand keine Verbindung des Harzes mit den Basen zu erkennen. Es wurde hierauf eine alkoholische Lösung mit Wasser vermischt bis zur anfangenden Ausscheidung des Harzes und dann mit Bleioxyd, Kalkhydrat und Magnesia gekocht, aber auch auf diese Art war keine Verbindung in fester Form zu erzielen. Kocht man eine Auflösung des Ammoniaksalzes mit Kalkhydrat, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so bildet sich ein Kalksalz, das im Wasser und Alkohol löslich, aus dem aber durch Salzsäure kein Harz ausgeschieden werden konnte. Mit Barythydrat auf dieselbe Art behandelt, erhielt man ebenfalls ein im Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, aus dem durch Säuren kein Harz ausgeschieden werden konnte. Essigsäure löst das Harz leicht auf, concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte unverändert

auf, mit Ammoniak versetzt scheidet es sich wieder aus, verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte nicht auf, in der Wärme unter Zersetzung, in kalter verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt; auf einem Uhrglas mit derselben befeuchtet, wird jedes Stäubchen nach etwa zehn Minuten schön carminroth, es löst sich dabei auf, die Flüssigkeit wird dunkler gefärbt und nach einigen Stunden scheidet sich ein braunschwarzer, harzartiger Körper aus. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Harz zuerst, bräunt sich unter Entwickelung eines eigenthümlichen, brenzlichen Geruches und verbrennt dann mit heller, etwas rufsender Flamme, eine schwammige, glänzende Kohle zurücklassend, die zuletzt ohne Rückstand verbrennt. Bei 150° schmilzt es zu einer hellgelben, durchsichtigen Masse, verliert aber dabei kein Wasser mehr.

Das Verhalten des Harzes zu Alkalien, das Nichtausgeschiedenwerden desselben durch Salzsäure, weder aus seiner Auflösung in Alkalien, noch aus seinen Verbindungen mit Erzsalzen, so wie das Nichtgefälltwerden desselben weder durch alkalische Erzsalze, noch durch neutrale Metalloxydsalze zeigte offenbar, dafs das in Wasser unlösliche Harz bei seiner Verbindung mit Alkalien und den anderen Oxyden eine Veränderung erlitten haben mufste und in einen im Wasser sehr leicht löslichen Körper umgewandelt worden war.

Dieses möglichst reine Harz wurde gepulvert, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,4427 gaben 0,9096 Kohlensäure und 0,3169 Wasser.
II. 0,4215 „ 0,8637 „ „ 0,3 „

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	56,49	—	56,35
Wasserstoff	7,94	—	7,89
Sauerstoff	35,57	—	35,76
	100,00	—	100,00.

Da das Harz sich mit Basen nicht unverändert zu verbinden scheint, so suchte ich um das Atomgewicht desselben bestimmen zu können, den Körper darzustellen, in welchen es bei der Behandlung mit Alkalien verwandelt wurde, um dann aus der Zusammensetzung desselben und der damit gebildeten Salze das wahre Atomgewicht des Harzes bestimmen zu können.

Die charakteristische Eigenschaft des Harzes, mit concentrirter Schwefelsäure sich schön carminroth zu färben, hat mich veranlafst, demselben den Namen Rhodeoretin von ῥόδεος rosenroth und ῥητίνη Harz zu geben.

Zur Darstellung des Körpers, in welchen das Harz bei Behandlung mit Alkalien verwandelt wird, wählte ich das Bleisalz, woraus er am leichtesten durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden war. Zu diesem Behufe stellte ich mir zuerst das

Ammoniaksalz

dar. Es wurde eine Quantität Harz mit starkem Ammoniak übergossen und einige Zeit damit digerirt, bis es sich darin vollständig gelöst hatte. Schwaches Ammoniak äufsert auf das Harz wenig Wirkung. Die Flüssigkeit, die eine etwas bräunliche Farbe besafs, wurde so lange erwärmt, bis alles überschüssige Ammoniak entfernt und die Flüssigkeit vollkommen neutral war. Im Wasserbade abgedampft, stellt die Verbindung eine bräunliche, harzartige Masse dar, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, keinen Geruch und bitteren Geschmack besafs und mit Kali übergossen, Ammoniak entwickelte.

Bleisalz.

Eine Auflösung des Ammoniaksalzes in Wasser wurde mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgte und der erhaltene weifse, flockige Niederschlag sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Es ist nöthig, mit dem Aussüfsen ziemlich lange fortzufahren, da das essigsaure Ammoniak der Verbindung sehr fest anhaftet, dabei findet stets ein Verlust von Bleisalz statt,

indem dasselbe nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist. Getrocknet und zerrieben stellt es ein weifses Pulver dar.

Hydrorhodeoretin.

Um die mit dem Bleioxyd verbundene Harzsäure aus dem Bleisalz darzustellen, wurde das sorgfältig ausgewaschene Salz mit destillirtem Wasser angerührt und unter öfterem Umrühren längere Zeit ein Strom Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, bis dasselbe vollkommen zersetzt war; die von dem abgesetzten Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist wasserklar und liefert beim Verdampfen im Wasserbade eine schwach bräunliche, harzartige Masse, die folgende Eigenschaften besitzt. Sie ist getrocknet im Aeufsern dem ursprünglichen Harze ähnlich, eben so brüchig und leicht pulverisirbar, löst sich auch leicht in Wasser und Alkohol; in Aether jedoch ist sie unlöslich, besitzt keinen Geruch, aber einen ziemlich starken, rein bitteren Geschmack. Auf Platinblech schmilzt sie und verbrennt dann unter Entwickelung desselben Geruchs und derselben hellen, etwas rufsenden Flamme, wie das Rhodeoretin, eine poröse Kohle hinterlassend, die ohne Rückstand verbrennt. Die wässerige Lösung reagirt sauer und wird weder durch die Auflösungen neutraler Metalloxydsalze, noch durch die Auflösungen alkalischer Erdsalze getrübt. Nur mit Bleiessig oder mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd und Hinzufügung von Ammoniak erhält man das ursprüngliche Bleisalz. In Alkalien und kohlensauren Alkalien wird sie ebenfalls gelöst und bildet dieselben Salze, die man durch Auflösen des ursprünglichen Harzes in Alkalien erhält, sie ist nicht krystallisirbar, weder aus der alkoholischen, noch aus der wässerigen Lösung, von Essigsäure wird sie gelöst, in kalter Salpetersäure ist sie ohne Zersetzung löslich, durch Wasser und Ammoniak nicht fällbar. Mit concentrirter Schwefelsäure wird dieselbe, wie das Rhodeoretin, nach einigen Minuten schön carminroth gefärbt, und es scheidet sich nach der Zersetzung ebenfalls eine bräunlich

schwarze, harzige Masse aus, mit demselben eigenthümlichen Geruch. Bei 100° sintert sie zusammen, einige Grade über 100° schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit.

Die gepulverte und bei 100° getrocknete Säure wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,291 gaben 0,5832 Kohlensäure und 0,2174 Wasser.
II. 0,1647 „ 0,3309 „ „ 0,1258 „

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	55,10	—	55,16
Wasserstoff	8,28	—	8,39
Sauerstoff	36,62	—	36,45
	100,00	—	100,00.

Ich habe diesem Körper den Namen Hydrorhodeoretin gegeben, weil er dieselbe Reaction mit Schwefelsäure zeigt, wie das Rhodeoretin, von demselben aber durch 1 Aeq. Wasser sich unterscheidet.

Kalisalz.

Zur Darstellung desselben wurde in eine kochende Auflösung von kohlensaurem Kali eine Quantität Rhodeoretin eingetragen, es löste sich ziemlich leicht darin mit gelber Farbe auf. Die Auflösung wurde hierauf im Wasserbade zur Trockne eingedampft und die trockene Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die gebildete Kaliverbindung löste sich darin auf und das überschüssige kohlensaure Kali blieb ungelöst. Auf diese Art erhielt ich eine ganz reine Verbindung, deren alkoholische Lösung neutral war. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft; das trockene gepulverte Salz hatte eine schwach gelblichweifse Farbe, löste sich sowohl in Alkohol, als in Wasser leicht auf. Die wässerige Lösung besitzt einen bitterlichen Geschmack und einen angenehmen, quittenartigen Geruch. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es, verbrennt mit derselben

hellen Flamme und verbreitet dabei denselben Geruch, wie das Rhodeoretin. Bei 105° schmilzt das Salz.

Barytsalz.

Eine gewisse Menge von Hydrorhodeoretin wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Barytwasser bis zum geringen Ueberschufs versetzt und im Wasserbade erwärmt, bis aller überschüssige Baryt in kohlensauren Baryt verwandelt war und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte; hierauf wurde dieselbe filtrirt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Trocken und zerrieben stellt das Salz ein fast ganz weifses Pulver dar, das in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt wird. Es hat keinen Geruch und einen bitterlichen Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zuerst und brennt hierauf mit heller Flamme, wobei es denselben Geruch verbreitet, wie das Rhodeoretin. Bei 105° schmilzt es.

Ich versuchte hierauf auch ein Silbersalz darzustellen, indem ich die wässerige Lösung des Barytsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd versetzte, es schied sich schwefelsaurer Baryt aus und ich erhielt eine neutrale Flüssigkeit, aus der durch Salzsäure Chlorsilber gefällt wurde. Bei dem Versuche, diese Flüssigkeit im Wasserbade abzudampfen, wurde sie noch weit unter der Siedhitze schon zersetzt.

A. *Bleisalz.* Dasselbe wurde auf die oben beschriebene Weise durch Fällen der Ammoniakverbindung mit Bleiessig erhalten.

I. 1,0134 so erhaltenen und bei 100° getrockneten Bleisalzes gaben 0,4469 schwefelsaures Bleioxyd = 0,32875 Bleioxyd.

II. 0,7776 gaben 0,3416 schwefelsaures Bleioxyd = 0,25129 Bleioxyd.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Säure	67,56	—	67,69
Bleioxyd	32,44	—	32,31
	100,00	—	100,00.

Nimmt man an, dafs 2 Aeq. Bleioxyd in dieser Verbindung enthalten sind, so verbinden sich mit denselben nach:

I. II.
5808,3 und nach 5841,8 Hydrorhodeoretin.

B. *Barytsalz.* Dasselbe wurde, wie oben gezeigt, durch Sättigen des Hydrorhodeoretins mit Barytwasser erhalten.

I. 0,387 bei 100° getrockneten Salzes, gaben 0,045 schwefelsauren Baryt = 0,029532 Baryt.

II. 0,3687 gaben 0,0435 schwefelsauren Baryt = 0,028548 Baryt.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.		Mittel
Säure	92,37	—	92,26	—	92,32
Baryt	7,63	—	7,74	—	7,68
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Mit dem Aequivalent des Baryts verbinden sich daher nach:

I.	II.	Mittel.
11584,1	11405,9	11502,4 Hydrorhodeoretin.

C. *Kalisalz.* Dasselbe wurde, wie oben gezeigt, durch Auflösen des Rhodeoretins in kohlensaurem Kali erhalten.

I. 0,4712 bei 100° getrockneten Salzes, gaben 0,0816 Kaliumplatinchlorid = 0,015776 Kali.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Säure	96,632
Kali	3,368
	100,000.

Mit dem Aequivalent des Kali's verbinden sich daher 16925,5 Hydrorhodeoretin.

Vergleicht man die Mengen der Säuren nach obigen Analysen, welche sich mit 2 Aeq. Bleioxyd, 1 Aeq. Baryt und Kali verbinden

Säure im Bleisalz	Säure im Barytsalz	Säure im Kalisalz
5808,3	11502,4	16925,5,

so findet man, dafs sich diese Mengen verhalten, wie 1 : 2 : 3 und dafs, wenn man die Menge der mit 2 Aeq. Bleioxyd verbundenen Säure als Einheit annimmt und von ihr ausgeht, dieselbe zweimal genommen, nahe der Zahl entspricht, welche mit 1 Aeq. Baryt verbunden ist.

Säure mit 2 Aeq. Bleioxyd verbunden, 2mal genommen = 11616,6. Säure mit 1 Aeq Baryt verbunden = 11502,4,

und dafs die Menge Säure, welche mit 2 Aeq. Bleioxyd verbunden, dreimal genommen, nahe der Zahl entspricht, die mit 1 Aeq. Kali verbunden ist.

Säure mit 2 Aeq. Bleioxyd verbunden, 3mal genommen = 17424,9. Säure mit 1 Aeq. Kali verbunden = 16925,5.

Es ist demnach (die Menge der mit 2 Aeq. Bleioxyd verbundenen Säure als Einheit genommen) die Menge die mit 1 Aeq. Baryt verbunden zweimal, und die Menge die mit 1 Aeq. Kali verbunden, dreimal so grofs.

Bei der Verbrennung der Salze mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten:

A. *Bleisalz.*

I. 0,6103 gaben 0,8203 Kohlensäure und 0,2927 Wasser
II. 0,5432 „ 0,7371 „ „ 0,2646 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	36,95	—	37,31	—	37,37
Wasserstoff	5,32	—	5,40	—	5,27
Bleioxyd	32,44	—	32,44	—	32,71
Sauerstoff	25,29	—	24,85	—	24,65
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Berechnet man aus diesen Analysen und dem gefundenen Atomgewicht die Zusammensetzung des Salzes, so erhält man folgendes Resultat:

42	Aeq.	Kohlenstoff	3185,87
36	„	Wasserstoff	449,3
21	„	Sauerstoff	2100,0
2	„	Bleioxyd	2789,0
		Atomgewicht	8524,17.

B. *Barytsalz.*

I. 0,4305 gaben 0,8003 Kohlensäure und 0,293 Wasser
II. 0,5565 „ 1,031 „ „ 0,3783 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	51,11	—	50,94	—	51,27
Wasserstoff	7,55	—	7,54	—	7,23
Sauerstoff	33,71	—	33,89	—	33,01
Baryt	7,63	—	7,63	—	7,69
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Daraus die Zusammensetzung berechnet:

2. 42	Aeq.	Kohlenstoff	6371,7
2. 36	„	Wasserstoff	898,6
2. 21	„	Sauerstoff	4200,0
1	„	Baryt	956,9
		Atomgewicht	12427,2.

C. *Kalisalz.*

I. 0,4239 gaben 0,5246 Kohlensäure und 0,2976 Wasser
II. 0,598 „ 1,1607 „ „ 0,4128 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	53,490	—	53,370	—	53,70
Wasserstoff	7,780	—	7,660	—	7,57
Sauerstoff	35,632	—	35,602	—	35,42
Kali	3,368	—	3,368	—	3,31
	100,000	—	100,000	—	100,00.

Daraus die Zusammensetzung berechnet:

3. 42	Aeq.	Kohlenstoff	9557,6
3. 36	„	Wasserstoff	1347,9
3. 21	„	Sauerstoff	6300,0
1	„	Kali	589,9
		Atomgewicht	17795,4.

Berechnet man die in den Salzen enthaltene Säure, so erhält man folgendes Resultat:

	In dem Bleisalz: I.		In dem Bleisalz: II.		In dem Barytsalz: I.		In dem Barytsalz: II.
Kohlenstoff	54,69	—	55,23	—	55,37	—	55,17
Wasserstoff	7,87	—	7,98	—	8,17	—	8,07
Sauerstoff	37,44	—	36,79	—	36,46	—	36,86
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

	In dem Kalisalz: I.		In dem Kalisalz: II.		berechnet
Kohlenstoff	55,35	—	55,23	—	55,54
Wasserstoff	8,06	—	7,92	—	7,83
Sauerstoff	36,69	—	36,85	—	36,63
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Es ergiebt sich also für die Säure in den Salzen folgende Zusammensetzung:

42	Aeq.	Kohlenstoff	3185,8
36	„	Wasserstoff	449,3
21	„	Sauerstoff	2100,0.
		Atomgewicht	5735,2.

Vergleicht man die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung mit der für die Säure in unverbundenem Zustande gefundenen, so ergiebt sich, dafs dieselbe bei ihrer Abscheidung aus dem Bleisalze zwar Wasser aufzunehmen scheint, dasselbe aber bei 100° schon fast gänzlich verliert.

Berechnet man die für das Rhodeoretin erhaltene empyrische

Formel auf 42 Aeq. Kohlenstoff, so erhält man für dasselbe folgende Zusammensetzung:

				berechnet in 100 Theilen:
42 Aeq.	Kohlenstoff	3185,9	—	56,66
35 „	Wasserstoff	436,8	—	7,78
20 „	Sauerstoff	2000,0	—	35,56
	Atomgewicht	5622,7	—	100,00,

was mit der durch die Analyse gefundenen procentischen Zusammensetzung für das Rhodeoretin gut übereinstimmt.

Die Constitution der analysirten Körper wäre demnach folgende:

Rhodeoretin	$C_{42}\ H_{35}\ O_{20}$
Hydrorhodeoretin . . .	$C_{42}\ H_{36}\ O_{21}$
Bleisalz	$C_{42}\ H_{36}\ O_{21} + 2\ PbO$
Barytsalz	$2\ C_{42}\ H_{36}\ O_{21} + BaO$
Kalisalz	$3\ C_{42}\ H_{36}\ O_{21} + KO$.

Es ergiebt sich also, daſs das Rhodeoretin sich mit Basen nur unter Aufnahme von 1 Aeq. HO verbinden kann, wobei es in Hydrorhodeoretin übergeht.

Bei der Untersuchung über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Rhodeoretin, erhielt ich folgendes interessante Resultat.

Ich löste eine Quantität Rhodeoretin in absolutem Alkohol und leitete so lange trocknes Salzsäuregas durch, bis die Lösung nichts mehr aufnahm, sie färbte sich hierbei dunkelrothgelb. Die Lösung wurde verkorkt, zehn Tage stehen gelassen, wobei sie bedeutend dunkler und in Masse undurchsichtig geworden war. Mit Wasser vermischt, schied sich eine dunkelgelbe, ölartige Flüssigkeit ab, die einen angenehmen Geruch besaſs und sich in Aether löste. Die ganze Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und hierauf mit Aether geschüttelt, welcher sich dabei dunkelgelb färbte und die ölartige Flüssigkeit aufnahm, die zurückbleibende alkoholische Lösung blieb dunkelgelbroth gefärbt.

Die ätherische Lösung wurde zur Abscheidung der Salzsäure mit Wasser so lange gewaschen, bis alle Salzsäure entfernt war und an die Luft hingestellt. Es schied sich nach dem Verdunsten des Aethers eine dunkelbraungelbe, dickflüssige, ölartige Flüssigkeit ab, die einen starken, nicht unangenehmen Geruch besafs. Die neutrale Flüssigkeit verflüchtigte sich in der Hitze schwer, aber vollständig, und brannte mit heller Flamme. Mit Kalilauge gekocht, fand keine Einwirkung auf dieselbe statt, ebenso war concentrirte Schwefelsäure in der Kälte ohne Einwirkung darauf. Die Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen und hierauf der Analyse unterworfen.

I. 0,2996 gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7295 Kohlensäure und 0,2882 Wasser.

II. 0,3104 gaben 0,7524 Kohlensäure. Der Wasserstoff ging verloren.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	66,95	—	66,65
Wasserstoff	10,67		
Sauerstoff	22,38		
	100,00.		

Ich habe diesem Körper den Namen Rhodeoretinol gegeben, seiner Abstammung und Consistenz wegen.

Die von dem Rhodeoretinol abgeschiedene, saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man erhielt eine klebrige durchscheinende Masse, die etwas süfslich schmeckte, sich in Alkohol und Wasser löste, auf Platinblech verbrannt, den bekannten Geruch nach verbranntem Zucker entwickelte, mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erwärmt, die charakteristische Reaction auf Traubenzucker durch Reduction des Kupferoxyds zeigte, mit Kochsalz die charakteristischen Krystalle gab und endlich in Wasser

gelöst und mit Bierhefe zusammengebracht in die geistige Gährung überging. Aus allen diesen Reactionen geht hervor, dafs diese Materie identisch mit Traubenzucker ist.

Geht man nun von dieser Zersetzung aus und nimmt an, dafs sich von den Elementen eines Atoms Rhodeoretin die Elemente von 1 At. Traubenzucker trennen, so haben wir:

$$\begin{array}{c} C_{42}\ H_{35}\ O_{20} \\ C_{12}\ H_{12}\ O_{12} \\ \hline C_{30}\ H_{23}\ O_{8}. \end{array}$$

Diese Formel müfste also die Zusammensetzung des Rhodeoretinols geben. Berechnet man dieselbe auf 100 Theile, so erhält man folgende Zusammensetzung:

					berechnet
30	Aeq.	Kohlenstoff	2275,5	—	67,51
23	„	Wasserstoff	287,0	—	8,53
8	„	Sauerstoff	800,0	—	23,96
		Atomgewicht	3362,5	—	100,00.

Die gefundene Zusammensetzung zeigt einen Ueberschufs an Wasserstoff, die Substanz scheint also noch Wasser zu enthalten. Diese interessante Thatsache werde ich, sobald es mir möglich, durch nochmalige Analysen zu bestätigen suchen.

Ich stellte mit einer Auflösung von Hydrorhodeoretin in absolutem Alkohol denselben Versuch mit Salzsäuregas, wie mit dem Rhodeoretin an. Die Lösung erhielt dadurch eine dunkelgelbe Farbe, und beim Vermischen mit Wasser schieden sich weifse Flocken aus, die sich bei starker Vergröfserung als kleine, zusammenhängende Oeltröpfchen erwiesen und sich in Aether lösten. Die ätherische Lösung durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit, an der Luft verdunstet, gab eine braune, wachsartige Masse, die einen ähnlichen Geruch besafs wie das Rhodeoretinol. Die saure Lösung, aus der diese Substanz durch Aether entfernt war, gab mit überschüssigem Kali und schwefel-

saurem Kupferoxyd, ebenfalls die Reaction auf Traubenzucker. Aus Mangel an gehöriger Menge der Substanz konnte ich weder von derselben eine Analyse machen, noch mit dem Zucker den Gährungsversuch anstellen. Es scheint, dafs auch das Hydrorhodeoretin durch die Behandlung mit concentrirten Säuren eine ähnliche Zersetzung wie das Rhodeoretin erleidet.

Untersuchung des in Aether löslichen Theils des Jalappenharzes.

Der ätherische Auszug des Harzes, der eine dunkelgelbe Farbe besafs, wurde an der Luft verdunstet, worauf sich eine bräunlichgelbe klare flüssige Masse trennte, die in Alkohol gelöst, durch Wasser als eine bräunliche ölartige Masse abgeschieden wurde, wobei sich der etwa beigemengte kleine Antheil von Rhodeoretin abschied. Die durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Masse, besafs folgende Eigenschaften: sie reagirte ziemlich stark sauer auf Lakmuspapier, hinterliefs auf Papier einen Fettfleck, besafs einen sehr starken, unangenehmen, der Jalappenwurzel ähnlichen Geruch, und einen kratzenden Geschmack, unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, selbst beim Erwärmen. In einer wässrigen Lösung von Kali oder Natron löst sich dieselbe auf und wird daraus durch Salzsäure unverändert abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird von einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit gelber Farbe gefällt; krystallisirt weder aus der ätherischen, noch aus der alkoholischen Lösung und bleibt auch nach mehreren Monaten noch ganz weich und schmierig. Mit Wasser längere Zeit in Berührung krystallisirt sie und verwandelt sich in eine Masse prismatischer Nadeln, die unter einander zusammenhängen und noch nach mehreren Monaten eine schmierige Masse darstellen. Es ergiebt sich daraus, dafs diese Masse zu den krystallisirbaren Weichharzen oder Fettsäuren gehört und den Geruch der Jalappenwurzel be-

dingt. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich, und angezündet brennt sie mit heller Flamme, einen unangenehmen scharfen Geruch verbreitend. Die genauere Untersuchung werde ich später verfolgen.

Da es wünschenswerth war, die Untersuchung zugleich auch auf das aus der Wurzel der Ipomoea orizabensis Pellet dargestellte Harz auszudehnen, so suchte ich mir dasselbe ebenfalls zu verschaffen. Es wurde nämlich eine Quantität genau pharmakognostisch bestimmter Wurzel der Ipomoea orizabensis Pellet mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt; das so erhaltene Harz wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen, hierauf abermals in Alkohol gelöst und durch nochmaliges Behandeln mit ausgewaschener Thierkohle gänzlich entfärbt. Das durch Abdestilliren des Alkohols und Auskochen mit Wasser gewonnene und im Wasserbade getrocknete Harz stellte zerrieben ein fast weifses Pulver dar, das sich in Alkohol und Aether vollständig zu einer wasserhellen klaren Flüssigkeit löste. Von einer wässerigen Lösung von Kali, Natron und den kohlensauren Alkalien wird es in der Wärme vollständig gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure in weifsen Flocken ausgeschieden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nach etwa 5 — 10 Minuten schön purpurroth gefärbt gelöst und nach einiger Zeit scheidet sich ein braunes, schmieriges Harz aus. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und entzündet brennt es mit heller, etwas rufsender Flamme, eine poröse Kohle zurücklassend, die vollständig verbrennt. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, ist sehr brüchig und läfst sich leicht pulvern. Das durch Verdampfen im Wasserbade aus der alkoholischen Lösung erhaltene und bei 100° getrocknete Harz gab mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgendes Resultat:

I. 0,4778	gaben	1,018	Kohlensäure	und	0,345 Wasser.
II. 0,2795	„	0,5961	„	„	0,205 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

		I.		II.
Kohlenstoff	=	58,58	—	58,64
Wasserstoff	=	8,01	—	8,13
Sauerstoff	=	33,41	—	33,23
		100,00	—	100,00

Berechnet man hieraus eine Formel unter Annahme, dafs dieses Harz ebenfalls 42 Aeq. Kohlenstoff enthalte, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung für dasselbe:

					berechnet in 100 Theilen
42 Aeq.	Kohlenstoff	=	3185,9	—	58,88
34 „	Wasserstoff	=	424,3	—	7,84
18 „	Sauerstoff	=	1800,0	—	33,28
	Atomgewicht		5410,2	—	100,00

welche Formel gut mit den erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Die weitere Untersuchung dieses Harzes werde ich später verfolgen.

Ich schlage für dieses Harz den Namen Pararhodeoretin vor, da dasselbe ebenfalls die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, wie das Rhodeoretin giebt und noch manche Aehnlichkeit mit demselben zeigt.

Bei Vergleichung der Zusammensetzung dieser Harze und der des Scammoniumharzes, für welches Johnston folgende Zusammensetzung und Formel gab:

				Formel:
Kohlenstoff	=	55,92	—	$C_{40}\ H_{33}\ O_{20}$
Wasserstoff	=	7,53		
Sauerstoff	=	36,55		
		100,00		

mit der Zusammensetzung unserer Harze ergiebt sich, dafs die Harze der Convolvulaceen den gröfsten Sauerstoffgehalt unter den Harzen zeigen, und dafs sie durch das im Wasser so leicht lösliche Hydrorhodeoretin gleichsam den Uebergang und das Ver-

bindungsglied zwischen den Harzen und dem Salicin und Phlorizin sind und mit diesen sich an die Kohlehydrate anzuschliefsen scheinen.

Berechnet man die Formel des Stärkmehls auf 42 Aeq. Kohlenstoff, oder nimmt man die Formel desselben 7mal und die des Rhodeoretins 2mal, so ergiebt sich folgende, nicht uninteressante Beziehung zwischen Stärkmehl und Rhodeoretin:

$$7\ C_{12}\ H_{10}\ O_{10} = C_{84}\ H_{70}\ O_{70}$$
$$2\ C_{42}\ H_{35}\ O_{20} = C_{84}\ H_{70}\ O_{40}$$

die vielleicht auf einen Zusammenhang dieser Körper hindeutet, sowie vielleicht auf die Bildung der Harze durch Sauerstoffentziehung der Kohlenstoffhydrate hinweisen möchte.

Es ergiebt sich also aus meinen Resultaten:

1) Dafs das Harz aus der Wurzel der Ipomoea Schiedeana zucc., wie schon Cadet de Gafsicourt gezeigt hatte, aus zwei verschiedenen Stoffen besteht, aus einem in Aether löslichen Weichharz (?) und einem in Aether unlöslichen elektronegativen Harz.

2) Dafs das Jalappin von Buchner und Herberger mit dem von mir untersuchten Rhodeoretin identisch ist, aber nicht wie diese Chemiker angaben, basische Eigenschaften besitzt, sondern eine wahre Harzsäure ist, denn dafs sich dasselbe in Salpetersäure und Essigsäure auflöst, beweifst noch nicht seine basische Natur, da viele andere Harze von entschiedenem elektronegativem Charakter auch dieselben Eigenschaften besitzen

3) Dafs das Harz aus der Wurzel der Ipomoea orizabensis Pellet ein einfaches ist, was ganz gereinigt mit Aether eine klare wasserhelle Auflösung giebt und folglich nicht identisch ist mit dem aus der Wurzel der Ipomoea Schiedeana gewonnenen.

4) Dafs das Rhodeoretin ein ähnliches Verhalten, wie Salicin zu zeigen scheint, indem es mit concentrirten Säuren in Traubenzucker und Rhodeoretinol zerfällt und somit sich den

wenigen, aber höchst interessanten Zersetzungsweisen dieser Art in der Chemie anzuschliefsen scheint.

Aus den Untersuchungen von Johnston über das Jalappenharz, welche ich oben mitgetheilt habe, ergiebt sich, dafs diesem Chemiker unbekannt gewesen zu seyn scheint: 1) dafs zwei Sorten von Radix Jalappae, sowie dafs zwei Sorten daraus gewonnener Resina Jalappae im Handel vorkommen, welche letzteren sich durch ihre Auflöslichkeit und Nichtauflöslichkeit in Aether unterscheiden, 2) dafs die pharmaceutische Bereitung der Resina Jalappae immer ein gehöriges Auswaschen mit heifsem Wasser bedingt, welches auch Cadet de Gassicourt bei seiner Untersuchung gethan hat, wie aus seiner Abhandlung *) erhellt, mithin in Gmelins Handbuch **) Cadets Resultate treu wiedergegeben worden sind, was Johnston in seiner Abhandlung bezweifelte, 3) dafs dieser das aus der Radix Jpomoeae orizabensis Pellet gewonnene Harz nntersucht hat. Was seine erhaltenen Resultate anbelangt, die mit den meinigen nicht übereinstimmen, so scheint die Differenz beider daher zu rühren, dafs Johnston ein mit Farbstoff verunreinigtes Harz analysirt hat, während mein Harz von Farbstoff frei, fast weifs, mit Aether eine wasserhelle Auflösung giebt. Auch hat Johnston mit Kupferoxyd verbrannt, was vielleicht Ursache seyn kann, dafs er weniger Kohlenstoff bekommen, als ich, da es mir nicht gelang, mit Kupferoxyd eine vollständige Verbrennung dieser Harze zu erzielen, so dafs ich stets mit chromsaurem Bleioxyd verbrannte.

Schliefslich will ich noch eines Mittels erwähnen, um sogleich die beiden Jalappenharze von anderen Harzen zu unterscheiden, welche manchmal statt des Jalappenharzes in Handel kommen und mit welchen sie verfälscht seyn können. Das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure giebt uns ein Mittel an

---

*) Buchn. Rep. Bd. 6. Seite 28.

**) Bd. II. S. 386.

die Hand, zu entscheiden, ob ein vorgelegtes Harz Jalappenharz ist. Man befeuchtet etwas des fraglichen gepulverten Harzes auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und läfst es etwa eine Viertelstunde stehen. Ist dasselbe reines, aus einer der oben beschriebenen Wurzel erhaltenes Harz, so wird es mit schön carminrother Farbe allmälig gelöst, und es scheidet sich nach einigen Stunden ein braunes schmieriges Harz aus. Ich habe mit folgenden Harzen, als: Colophonium-, Scamonium-, Lerchen-, Schwamm-, Guajac-, Sandrac-, Mastix-, Olibanumharz denselben Versuch angestellt, aber keines derselben zeigte jenes charakteristische Verhalten gegen Schwefelsäure. Es ist also dieses Verhalten ein sicheres Kennzeichen, dafs ein vorgelegtes Harz Jalappenharz ist. Zur Unterscheidung der beiden im Handel vorkommenden Jalappenharze ist aber das verschiedene Verhalten derselben zu Aether das beste Mittel, wie schon Trommsdorf gezeigt hat.

Mittheilungen über die Galle;

von Dr. *E. A. Platner*,

Privatdocent in Heidelberg.

Nach den übereinstimmenden Resultaten, welche die Hrn. Kemp, Theyer und Schlosser bei der Analyse der Galle erhielten, kann es wohl kaum bezweifelt werden, dafs die Galle ein constant zusammengesetzter Körper ist, und dafs das Natron einen integrirenden Bestandtheil derselben bildet. Ich bin so glücklich gewesen, eine Thatsache zu entdecken, die jeden darüber noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen scheint. Schon im Februar theilte ich Hrn. Prof. Müller in Berlin mit, dafs ich Galle im krystallini-

schen Zustande erhalten hätte; als ich jedoch später fand, dafs der bei der Darstellung angewandte Aether einen Körper enthielt, der identisch mit Gmelin's Gallenherz war, so mufste ich glauben, dafs in die Zusammensetzung der Galle zwei durchaus verschiedene Körper eingingen, von denen der eine allen Stickstoff der Galle enthalte, und der andere nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Durch Hrn. Prof. Liebig's gütige Vermittelung bin ich jedoch eines Besseren belehrt worden, und mufs meine ursprüngliche Ansicht als die richtige erkennen. Ich will nun zuerst die verschiedenen Wege angeben, auf welchen ich wiederholt Galle im krystallinischen Zustande erhielt.

Frische Ochsengalle wird auf dem Wasserbade so viel als möglich zur Trockne verdampft, hierauf mit absolutem Weingeist ausgezogen und filtrirt, die filtrirte Lösung nun durch Kohle entfärbt, oder, wenn dieses nicht geschieht, später auf die unten angegebene Weise mit Zinnoxydulhydrat; oder man entfärbt sie gar nicht. Das Resultat war stets dasselbe. Ein neuer Beweis, dafs der Farbstoff an der Zusammensetzung der Galle keinen wesentlichen Antheil nimmt. Die entfärbte oder nicht entfärbte Gallenlösung wird einige Tage hingestellt, wobei sich noch etwas Schleim ausscheidet. Darauf filtrirt man von neuem und prüft mit absolutem Weingeist, bringt dieser in der Flüssigkeit eine Trübung hervor, so mufs die Menge desselben vermehrt und nochmals filtrirt werden. Man kann nun wieder auf verschiedene Weise verfahren. Entweder leitet man in die Flüssigkeit einen Strom von salzsaurem Gas bis zur mäfsig sauren Reaction, oder man setzt eine gesättigte, weingeistige Auflösung von Kleesäure so lange hinzu, als ein Niederschlag entsteht. Ich habe einmal auch eine wässerige Auflösung von Kleesäure angewendet, und das Resultat war ganz dasselbe. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, und wenn man Salzsäure anwandte, diese durch Digeriren mit geschlämmtem Bleioxyd entfernt; hat man dagegen Kleesäure angewandt, so ent-

fernt man ihren Ueberschufs durch kohlensaures Bleioxyd. Will man nun die Galle noch entfärben und den Farbstoff zugleich für sich erhalten, so versetzt man die zuerst mit Kleesäure und dann mit kohlensaurem Bleioxyd behandelte Flüssigkeit mit Zinnoxydulhydrat, nachdem sie vorher mit ¼ Wasser verdünnt worden ist, und erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum Sieden. Der Farbstoff verbindet sich mit dem Zinn und schlägt sich nieder, während die Flüssigkeit gelb wird. Ist aller Farbstoff niedergefallen, so wird die Flüssigkeit von den Niederschlägen abfiltrirt. Der auf dem Filter bleibende, hellgrüne Niederschlag, der stellenweise auch ungefärbt ist, wird mit Wasser ausgewaschen, in eine Flasche gebracht und mit Weingeist, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt wurde, wiederholt geschüttelt, bis aller Farbstoff ausgezogen und der Niederschlag völlig weifs geworden ist. Man filtrirt und versetzt die durchgegangene schön grüne Flüssigkeit mit sehr viel Wasser und läfst sie einige Zeit stehen. Der Farbstoff scheidet sich dann in Flocken aus. Um diese zu sammeln, wird das Gefäfs gelinde erwärmt. Der Farbstoff legt sich dann ziemlich fest an die Wände des Gefäfses an, und die darüberstehende Flüssigkeit kann abgegossen werden. Die Farbstoffflocken durch Filtriren abzuscheiden, ist sehr langwierig. Das Filter wird nämlich alsbald verstopft und die Flüssigkeit geht nicht mehr durch. Der gesammelte Farbstoff wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und mit absolutem Aether von Fett befreit. Er stellt dann eine grüne, leicht zu pulvernde, harzartige Masse dar, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist. In Aether löst er sich schwer, und um so schwieriger, je weniger der Aether Weingeist enthält. Ist ohne Geruch und von etwas bitterlichem Geschmack. Unlöslich in Salzsäure und Schwefelsäure, aber leicht löslich in Kali und Ammoniak, wobei die grüne Farbe sich in eine gelbe umwandelt. Auch beim Erhitzen verblafst das Grüne und geht in's Gelbe über. Mit Kali

erwärmt, entwickelt er Ammoniak. Wenn dieses nicht von einem anderen Körper herkömmt, so kann demnach der Gallenfarbstoff nicht identisch seyn mit dem Blattgrün, wie Berzelius meint.

Die von den Niederschlägen abfiltrirte Galle, entfärbte wie nicht entfärbte, wird von den aufgelösten Metallen, Blei, Zinn, durch einen hineingeleiteten Strom von Schwefelwasserstoff befreit, wieder filtrirt und einige Zeit hingestellt, wobei sich meist, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt worden war, etwas Choloidinsäure ausscheidet, die von zersetzter Galle herrührt, daher denn auch gleichzeitig etwas Taurin entstanden ist. Man hebt die Gallenlösung von der Choloidinsäure ab und verdampft sie zur Trockne. Dieses mufs zuletzt unter beständigem Umrühren geschehen. Die Flüssigkeit wird in der Wärme nie ganz fest, man darf sie aber nicht eher vom Wasserbad nehmen, als bis sie sich mit dem Glasstab in lange, sogleich erstarrende und brechende Fäden ziehen läfst. Man kühlt dann die Abrauchschale ab und reibt die darin befindliche Masse zu Pulver, ehe sie Feuchtigkeit anziehen kann. Dieses Pulver löst sich jetzt in Wasser milchig auf, was von Choloidinsäure herrührt, die mit unzerlegter Galle in Verbindung ist. Man schüttet das Pulver in einen Glaskolben und setzt so viel absoluten Weingeist zu, als gerade nothwendig ist, um dasselbe in der Wärme aufzulösen, wozu in der Regel ein gleiches Volumen hinreicht. Die Lösung wird dann mit einer grofsen Quantität Aether übergossen, etwa dem 10 — 15fachen Volumen, und einige Tage in einem verschlossenen Gefäfse einer hohen, wo möglich wachsenden Kälte überlassen. Ich habe dazu immer kalte Winternächte, in denen es stark fror, benutzt. Mit künstlicher Kälte hat die Sache grofse Schwierigkeiten. Es bilden sich dann am Boden des Gefäfses Krystalle, die mit einer gelben, nicht krystallinischen Masse (Choloidinsäure) vermengt sind. Aufserdem erscheinen aber an den Wänden des Gefäfses und im Aether selbst, vollkommen

farblose, weifse, sternförmig verbundene Krystallnadeln. Die schönsten sind mir einmal aus unentfärbter Galle in dem darauf gegossenen Aether krystallisirt, nachdem ich bereits nicht mehr gehofft hatte, daraus Krystalle zu erhalten. Unter günstigen Verhältnissen krystallisirt auch die Masse am Boden in vollkommener Trennung von der Choloidinsäure. Man giefst den Aether ab, löst den Rückstand abermals in Weingeist und giefst von neuem Aether darüber. Dieses kann man mehrmals wiederholen. Der abgegossene Aether wird gesammelt, mit absolutem Aether versetzt und wieder in die Kälte gestellt. Es schiefsen dann noch mehr Krystalle an. Die so erhaltenen Krystalle sind vollkommen reine Galle, oder nach Liebig, saures, gallensaures Natron. Sie haben einen süfslichen und hintennach bitteren Geschmack. Lösen sich aufserordentlich leicht in Wasser und Weingeist. Selbst an der Luft zerfliefsen sie augenblicklich, und können daher auch nur unter Aether oder in ihrer Mutterlauge aufbewahrt werden. Ihre Lösung fand ich neutral, die an der Luft zerflossenen Krystalle reagiren aber sehr deutlich sauer. Diese saure Reaction verschwindet aber auf den Zusatz von Wasser. Ihre Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber sogleich durch Bleiessig und salpetersaures Silber weifs gefällt. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken darin in der Kälte keine Trübung, selbst wenn sie concentrirt sind.

Hr. Prof. Liebig fand aber, dafs die von mir ihm übersendeten Krystalle durch Bleizucker gefällt wurden, wenn ihre saure Reaction vorher neutralisirt wurde. Er fand ferner, dafs ihre wässerige Auflösung, die mit Salzsäure versetzt, in der Kälte sich nicht trübt, beim Erwärmen trüb wird und ölige Tropfen absetzt. Zusatz von Wasser machte sie weifslich trübe und fest. Wurde die Salzsäure hinweggenommen und alsdann Wasser aufgegossen, so löst sich der ölige Körper völlig auf und wird durch Salzsäurezusatz wieder gefällt. Diefs Verhalten charakterisirt das gallensaure Natron (reine Galle). Wurde

die Auflösung der Krystalle mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so erhielt die Flüssigkeit die Farbe und das Ansehen einer alt gewordenen Galle. Demnach zweifelt Herr Prof. Liebig keinen Augenblick, dafs es mir gelungen sey, saures, gallensaures Natron im krystallisirten Zustande erhalten zu haben.

Destillirt man den bei der Krystallisation verwendeten Aether nach Entfernung der Krystalle ab, so bleibt ein Körper zurück, der, nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, sich ganz wie Gmelin's Gallenharz verhält. Er ist getrocknet, spröde, leicht zu pulvern und hinterläfst beim Verbrennen keine Asche. Unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist, woraus er durch Zusatz von Wasser milchig niedergeschlagen wird. Die Lösung röthet stark Lackmuspapier, treibt aus kohlensaurem Ammoniak und Natron Kohlensäure aus und geht damit in Wasser lösliche Verbindungen ein. Auch Aetzkali, Natron und Ammoniak lösen ihn auf. Aber nicht kohlensaures Kali. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Entwickelung von rothen Dämpfen, Aufbrausen und bedeutender Erhitzung. In der Lösung bewirken dann Kalksalze eine Trübung, indem sich wahrscheinlich Kleesäure gebildet hat. Auch concentrirte Schwefelsäure löst ihn, wiewohl langsam, mit dunkelrother, fast schwarzrother Farbe auf.

Schliefslich will ich noch einige Bemerkungen über den Farbstoff der Galle machen. Die Galle wird bekanntlich durch Säuren nach und nach grün, wenn zugleich die Luft beitreten kann. Augenblicklich ist aber die Farbenveränderung der Galle durch Salpetersäure. Sie wird zuerst grün, dann blau, violett, und zuletzt gelb. Nachher zerstört die Salpetersäure den Farbstoff. Nach meinen Erfahrungen bewirkt jedoch der blofse Zutritt der Luft nach und nach ganz dieselben Farbenveränderungen. Setzt man nämlich eine weingeistige Auflösung der Galle längere Zeit der Luft aus, so wird sie zuerst grün, geht aber

nach und nach in eine vollkommen rothe Färbung über. Diese Farbenveränderungen entstehen demnach ohne Zweifel durch eine fortschreitende Oxydation des Farbstoffs. Der von Berzelius aus der Galle mit Hülfe von Baryt dargestellte Farbstoff enthielt keinen Stickstoff. Der von mir auf die oben angegebene Weise dargestellte Gallenfarbstoff ist aber stickstoffhaltig. Möge *daher* auch dieser Gegenstand einer weiteren Prüfung empfohlen seyn.

Analyse der Mineralwasser von *Tarasp* und *Fideris* in Graubünden;

von Dr. *W. Casselmann.*

Diese alkalischen Eisensäuerlinge sind schon im Jahre 1826 von Capeller und Kaiser*) einer Prüfung unterworfen. Die Resultate derselben weichen jedoch von den nachfolgenden in mehreren Punkten ab, wefswegen ich eine Mittheilung der letztern um so weniger für überflüssig erachte, da die Wasser auch *sonst* durch ihre Reichhaltigkeit einiges Interesse zu erwecken geeignet seyn möchten.

Das Material zur Analyse des *Tarasper* Wassers nebst einigen Notizen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. v. Rascher zu *Chur*. Es gehört das Wasser drei verschiedenen Quellen an, welche in dem so quellenreichen *Engaddin* am rechten *Innufer* bei dem Dorfe *Tarasp* aus dem Uebergangskalk in einem Raume von 4 bis 6 Quadratklafter zu Tage kommen. Zwei derselben stehen der dritten an Ergiebigkeit nach. Die

---

*) Capeller und Kaiser, die Mineralquellen zu St. Moritz, Tarasp, Fideris etc. Chur, 1826.

eine der erstern, welche mehr thalaufwärts entspringt, steht im Rufe geringerer Wirksamkeit als die beiden andern; auch soll ihr Geschmack von denen der übrigen an Ort und Stelle etwas abweichen.

Fideris ist ein Badeort im Thale der *Lanquart*, einem Nebenflusse des Rheins. Die Mineralquelle daselbst kommt aus einem bittersalzreichen Thon- und Mergelschiefer hervor. Das zur Analyse verwandte Wasser war direct von dem Gesundbrunnen bezogen.

Die Flaschen, welche das untersuchte Wasser enthielten, waren auf möglichst vollkommene Weise verkorkt.

Qualitative Analyse.

Dieselbe ergab für beide Mineralwasser ganz gleiche Resultate.

Das Wasser hat einen etwas brennenden und bitteren, hintenach stark seifenartig-alkalischen Geschmack.

Wenn die Flaschen mit dem Wasser längere Zeit in Ruhe gestanden hatten, so war dasselbe vollkommen klar, enthielt aber einen geringen Bodensatz, der ein Gemenge weifser und gelber Flocken bildete, und sich in Säuren bis auf einen unbedeutenden, meistens weifsen, bisweilen schwarzbräunlich gefärbten Rückstand von *Kieselerde* mit *organischer Substanz* auflöste.

Die saure Lösung des Bodensatzes gab mit Blutlaugensalz einen blauen, mit Ammoniak einen gelbbraunen Niederschlag von *Eisenoxydhydrat.* Gelang es, eine Quantität Wasser aus der Flasche zu giefsen, ohne den Bodensatz aufzurühren, so wurde dieselbe nach dem Kochen mit wenig Salpetersäure weder von frisch bereiteter Gerbsäurelösung, noch von Blutlaugensalz gefärbt, ein Beweis, dafs alles Eisen in der Quelle als Oxydulbicarbonat aufgelöst gewesen war, aber seit dem Füllen der Flaschen eine Zersetzung erlitten hatte.

Eine nach dem Aufrühren des Bodensatzes mit Salzsäure

angesäuerte, und mit Ammoniak im Ueberschufs versetzte Menge des Wassers wurde mit Ammoniumsulphhydrat gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Baryt gefällt. In der nach dem Abfiltriren dieses letzten Niederschlags erhaltenen Flüssigkeit bewirkte unterchlorigsaures Natron eine unbedeutende Fällung von *Mangansuperoxyd*, welche mit kohlensaurem Natron auf einem Platinblech in der Löthrohrflamme zu einem grünen Email zusammenschmolz.

Kali, *Kalkerde* und *Talkerde*, sowie *Schwefelsäure* und *Chlorverbindungen* wurden durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen; *Natron* ergab die quantitative Analyse.

Nach dem Ausziehen aus den Flaschen perlte das Wasser, röthete schwach Lackmuspapier, und brachte in Kalkwasser einen Niederschlag hervor, der sich beim Zusatz einer gröfsern Menge Mineralwasser wieder auflöste. Dieses Verhalten beweist die Gegenwart *freier Kohlensäure*.

Beim ruhigen Stehen in offenen Gefäfsen bildete sich in dem Wasser ein weifser Niederschlag von *kohlensauren Erdsalzen*, dessen völlige Abscheidung durch Kochen beschleunigt werden konnte.

Wurde das Wasser im luftleeren Raume über Schwefelsäure und kaustischem Kalk zur Trockne verdunstet, so löste sich der Rückstand nur zum Theil im Wasser auf. Die Lösung brauste mit Säuren lebhaft auf, schmeckte und reagirte stark alkalisch, und enthielt daher *kohlensaure Alkalien*. Selbst wenn die Lösung durch kochendes Wasser vermittelt war, wurde in der Flüssigkeit durch Ammoniak und phosphorsaures Natron phosphorsaures Talkerdeammoniak gefällt, was jedoch die Gegenwart von schwefelsaurer Talkerde oder Chlormagnesium in der Quelle nicht beweist, da kohlensaures Natron mit kohlensaurer Talkerde ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz bildet.

Der beim Verdampfen im luftleeren Raume zurückgebliebene Niederschlag löste sich bis auf eine Spur von Kieselerde

in Säuren unter Brausen auf. Die Lösung enthielt Kalkerde und Talkerde, welche in der Quelle an Kohlensäure gebunden gewesen waren.

Die Mutterlauge von etwa 700 Grm. des Tarasper Wassers wurde mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt, und über dieselbe in einem luftdicht verschlossenen Cylinder ein mit Stärkekleister bestrichener Papierstreifen aufgehängt. Nach längerer Zeit zeigte die Stärke eine schwache aber deutliche blaue Färbung, welche nach ungefähr 24 Stunden in gelbbraun übergegangen war. Aether mit der Flüssigkeit geschüttelt nahm eine gelbe Farbe an. Hieraus wurde auf die Gegenwart von *Jod-* und *Brom-*Verbindungen geschlossen. — Im Fideriser Wasser konnten diese Körper nicht aufgefunden werden.

Da mir von jeder Sorte des Wassers nur 6 Flaschen von 7 — 800 C. C. Inhalt zu Gebote standen, so konnten Prüfungen auf Ammoniak, Lithion, Fluor, Salpetersäure, Quellsäure und Quellsalzsäure nur mit verhältnifsmäfsig sehr geringen Quantitäten vorgenommen werden; wefshalb ich die in allen Fällen erhaltenen negativen Resultate nicht als beweisend ansehen möchte.

Die *Temperatur* der Tarasper Quelle beträgt nach Capeller 7° R. bei 8° R. Luftwärme, die der von Fideris 6° R. bei 12° R. Luftwärme.

Quantitative Analyse.

Im Nachstehenden beziehen sich die drei ersten römischen Ziffern auf das Tarasper Wasser, I. auf die grofse, II. auf die kleinere untere, III. auf die obere, IV. auf die Quelle von Fideris. Sämmtliche absolute Gewichtsbestimmungen beziehen sich auf 1 Grm. als Einheit.

Specifisches Gewicht.

I.	bei + 8°	= 1,0124	1,013 nach Capeller (I.–III.)
II.	„ + 7°	= 1,0117	
III.	„ + 6°	= 1,0111	
IV.	„ + 7,5°	= 1,0004.	

Zur Bestimmung der *Kohlensäure* wurde eine Flasche nach Entfernung des Korks rasch bis an den Rand mit Ammoniak gefüllt, und alsdann ihr Inhalt in einen Kolben gegossen, welcher eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium und Salmiak in Ammoniak enthielt. Der nach dem Kochen sich leicht absetzende Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde wurde schnell filtrirt, und nach dem Trocknen gewogen. Es gaben:

I.	794,6 Wass.	13,3949 kohlens. Kalkerde,	entspr.	5,8547	od.	7,3680	p. M. Kohlens.
II.	710,7 —	11,0342 —	— —	5,2599	—	7,4010	— —
III.	747,7 —	11,8974 —	— —	5,2001	—	6,9548	— —
IV.	780,1 —	5,8600 —	— —	2,5613	—	3,8320	— —

Die *Schwefelsäure* ermittelte ich aus der mit Salzsäure im Ueberschufs versetzten Flüssigkeit durch Chlorbarium. Es lieferten:

I.	549,5 Wass.	2,2935 schwefels. Baryterde,	entsp.	0,7883	od.	1,4345	pro Mille Schwefels.
II.	370,0 —	1,5445 —	— —	0,5309	—	1,4332	—
III.	743,3 —	2,8495 —	— —	0,9794	—	0,3338	—
IV. a)	176,4 —	0,0224 —	— —	0,0076	—	0,0459	—
b)	711,8 —	0,0990 —	— —	0,0340	—	0,0478	—

Die Menge des *Chlors* wurde durch Silbersolution bestimmt. Man erhielt aus

I.	43,1265 Wasser	0,4225 Chlorsilber,	entspr.	0,10423	oder	2,4168	p. M. Chlor
II.	35,1305 —	0,3404 —	—	0,08398	—	2,3904	—
III.	41,0135 —	0,3686 —	—	0,09093	—	2,2172	—
IV.	400,0 —	0,0034 —	—	0,0008	—	0,0020	—

Zur Ausmittelung des *Eisenoxyduls* wurde jedesmals eine ganze Flasche benutzt, und dabei die geeigneten Vorsichtsmafsregeln getroffen, um das Eisenoxydhydrat des Bodensatzes vollständig zu gewinnen. Ich verfuhr dabei nach drei verschiedenen Methoden.

1) Das Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumsulphhydrat versetzt; der entstandene Niederschlag an der Luft mit Salzsäure digerirt, die Lösung mit kohlensaurem Baryt gefällt, der neue Niederschlag

in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt. Dabei ergaben:

I. 774,7 Wasser 0,0245 Eisenoxyd, entsprechend 0,0110 oder 0,0141 p. M. Eisenoxydul.

2) Der bei der Kohlensäurebestimmung durch Ammoniak und Chlorcalcium entstandene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, und durch Ammoniak niedergeschlagen. Es fanden sich in

II. 696,8 Wasser 0,0282 Eisenoxyd, entsprechend 0,0126 oder 0,0177 p. M. Eisenoxydul.

III. 747,7 Wasser 0,0225 Eisenoxyd, entsprechend 0,0101 oder 0,0134 p. M. Eisenoxydul.

3) Aus dem schwach angesäuerten Wasser wurde statt durch Neutralisation und Ammoniumsulphhydrat das Eisenoxydhydrat durch längeres Kochen mit überschüssigem essigsaurem Natron abgeschieden.

IV. 790,1 Wasser gaben 0,0089 Eisenoxyd, entsprechend 0,0040 oder 0,0050 p. M. Eisenoxydul.

Nach Ausfällung des Eisenoxyds auf die letzte Art, fällte ich das *Mangan* mittelst unterchlorigsauren Natrons als Superoxyd und berechnete es nach dem Glühen als Oxydoxydul. Ich erhielt aus I, II und III nur unbestimmbare Spuren, aus

IV. 790,1 Wasser 0,0079 Manganoxydoxydul, entsprechend 0,0024 oder 0,0030 p. M. Manganoxydul.

Die Menge der *Kalkerde*, in der alkalischen, salmiakhaltenden Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak ermittelt, ergab sich aus:

I. 309,2 Wass.	0,4841 kohlens. Kalkerde,	entsp.		0,2725	od.	0,8813	p. M. Kalkerde
II. 696,8	—	1,1029	—	—	—	0,6209 —	0,8910	—
III. 317,5	—	0,5033	—	—	—	0,2833 —	0,8923	—
IV. 258,0	—	0,1757	—	—	—	0,0989 —	0,3833	—

Eine zweite Versuchsreihe lieferte in 1000 Theilen:

				Mittel:	
I.	0,9475 Kalkerde	—	I.	0,9144	Kalkerde
II.	0,9166 —	—	II.	0,9038	—
III.	0,8992 —	—	III.	0,8992	—
IV.	0,3924 —	—	IV.	0,3878	—

Die *Talkerde* fällte ich nach Ausscheidung der Kalkerde mit Beobachtung aller üblichen Vorsichtsmafsregeln durch Abdampfen mit kohlensaurem Kali. Es fanden sich in:

I.	309,2	Wasser	0,1090	oder	0,3525	p. M.	Talkerde
II.	696,8	—	0,2370	—	0,3401		—
III.	583,7	—	0,1668	—	0,2857		—
IV.	258,0	—	0,0113	—	0,0438		—

Der Gehalt an *Kali* wurde durch Platinchlorid in einem weingeistigen Auszuge des Rückstands bestimmt. Es ergab sich in:

I.	315,7	Wasser	0,3622	Chlorplatinkalium,	entsp.	0,07003	od.	0,2218	p. M. Kali
II.	314,1	—	0,4280	—	—	0,08275	—	0,2634	—
III.	321,6	—	0,2730	—	—	0,05278	—	0,1641	—
IV.	211,3	—	0,0440	—	—	0,00851	—	0,0402	—

Zur Ermittlung des *Natrongehalts* wurde eine Quantität Wasser mit Schwefelsäure in geringem Ueberschufs verdampft, und der Rückstand stark geglüht. Aus dem Gewicht des letztern und den berechneten Gewichten der übrigen Bestandtheile ergab sich dann die Menge des Natrons. Man erhielt aus:

I.	68,0800	Wasser	1,0380	oder	15,2467	p. M.	schwefelsaure Salze
II.	60,2525	—	0,9285	—	15,4101	—	— —
III.	68,0070	—	1,0110	—	14,8661	—	— —
IV.	61,8985	—	0,1310	—	2,1163	—	— —

Nach Abzug der übrigen schwefelsauren Salze blieb als schwefelsaures Natron:

I.	11,5670	p. M. enthaltend	5,0686	p. M.	Natron
II.	117190	— —	5,1351	—	—
III.	11,5277	— —	5,0513	—	—
IV.	0,9621	— —	0,4530	—	—

Beim Auflösen dieses Rückstandes liefsen sich durch die Ermittlung seines Schwefelsäuregehalts sämmtliche Basenbestimmungen controliren. Es ergab sich darin Schwefelsäure:

	nach directer Bestimmung		nach der Berechnung
II.	8,5946 p. M.	—	8,7395
IV.	1,1244 —	—	1,1873.

Zusammenstellung der einzelnen Bestandtheile des Tarasper Wassers. In 1000 Theilen:

		I.	II.	III.		
Eisenoxydul	=	0,0141	0,0177	0,0134		
Kalkerde	=	0,9144	0,9038	0,8992		
Talkerde	=	0,3525	0,3401	0,2857	Manganoxydul	Spuren.
Kali	=	0,2218	0,2634	0,1641	Jodwasserstoffsäure	Spuren.
Natron	=	5,0686	5,1351	5,0513	Bromwasserstoffsäure	Spuren.
Kohlensäure	=	7,3680	7,4010	6,9548	Kieselerde	Spuren.
Schwefelsäure	=	1,4345	1,4332	1,3338	Organische Substanz	Spuren.
Salzsäure	=	2,4849	2,4577	2,2796		

Vergleichung des Vorstehenden mit der Capeller'schen Analyse.

Gran in 16 Unzen = 6780 Gran.

		I.		Capeller.
Eisenoxydul	=	0,1082	—	0,61
Kalkerde	=	7,0225	—	4,22
Talkerde	=	2,7072	—	2,42
Kali, Natron	=	40,6302	—	42,65
Schwefelsäure	=	11,0169	—	8,98
Salzsäure	=	19,0842	—	14,88
Kohlensäure*)	=	19,0755	—	22,36

Die unbedeutenden Differenzen zwischen den einzelnen Behandtheilen der Quellen I und II möchten wohl nur die Folge unvermeidlicher Beobachtungsfehler seyn, zumal da dieselben sich bald im positiven, bald im negativen Sinne zeigen. Die Quelle III weicht dagegen, wenn auch nur um Weniges, doch constant von den beiden übrigen ab, und erscheint somit als eine etwas

*) So viel in den neutralen Carbonaten enthalten war.

verdünntere Lösung. Bei der Natronbestimmung tritt dies Verhältnifs nicht so deutlich hervor, was um so weniger auffallend erscheinen kann, da sich bei ihr die unvermeidlichen Fehler aller übrigen Beobachtungen summiren, und dadurch eine geringere Sicherheit des Resultats bedingt wird. Alle drei Brunnen kann man defshalb wohl für Zweige einer und derselben unterirdischen Quelle erklären, von denen nur die oberste vielleicht einem Zuflusse atmosphärischen Wassers in gröfserem Grade ausgesetzt ist.

Mit Ausnahme der Kieselerde, sowie des Manganoxyduls und Kalis, welche letztere Capeller wahrscheinlich übersehen, und bezüglich als Eisenoxydul und Natron mit in Rechnung gebracht hat, sind die Unterschiede zwischen seiner Versuchsreihe und der meinigen rein quantitativer Art. Da meine Analyse im Allgemeinen das Wasser als eine concentrirtere Lösung darstellt, so ist der gröfsere Eisengehalt, den Capeller angiebt, auffallend. Es liefse sich derselbe vielleicht dadurch erklären, dafs ein Theil vom Bodensatz der Quelle aufgerührtes Eisenoxyd mit dem von letzterem untersuchten Wasser beim Schöpfen sich vermischt hätte.

Die Gruppirung der Säuren und Basen zu Salzen nach allgemein bekannten und gebräuchlichen Principien lieferte folgende Tabelle:

In bestimmbarer Menge sind vorhanden:

	In 1000 Theilen.			Gran in 16 Unzen.		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Dopp. kohlens. Eisenoxydul =	0,0317	0,0399	0,0302	0,2434	0,3064	0,2319
Dopp. kohlens. Kalkerde =	2,3344	2,3072	2,2956	17,9281	17,7192	17,6302
Dopp. kohlens. Talkerde =	1,1067	1,0679	0,8971	8,4994	8,2014	6,8628
Doppelt kohlens. Natron =	4,7384	5,0241	5,2198	36,3909	38,5850	40,0880
Schwefelsaures Kali =	0,4102	0,4871	0,3035	3,1503	3,7409	2,3308
Schwefelsaures Natron =	2,2180	2,1528	2,1259	17,0341	16,5335	16,3269
Chlornatrium =	4,0050	3,9613	3,6741	30,7584	30,4227	28,2170
Freie Kohlensäure =	2,4004	2,3044	1,8724			
Freie Kohlens. in 1000 Grm. CCM =	1212,0	1163,5	945,5			
Freie Kohlens. in 1000 Grm. CL par =	61,10	58,65	.47,66			
Freie Kohlens. in 16 Unzen = 500 Grm. CCM =	606,0	581,7	472,7			
Freie Kohlens. in 16 Unzen = 500 Grm. CL par =	30,55	29,32	23,83	....32 CL n. Cap. in 16 Unz.		

In unbestimmbarer Menge finden sich:
Doppeltkohlensaures Manganoxydul.
Jodnatrium.
Bromnatrium.
Kieselerde.
Organische Substanz.

Capeller hat den Gehalt an freier Kohlensäure unmittelbar an der Quelle bestimmt, wefswegen seine Angabe der Wirklichkeit näher stehen möchte, als die meinige, da selbst der vollkommenste Verschlufs einer Flasche kein absolutes Schutzmittel gegen theilweise Entweichung dieses Gases abgiebt.

Werden die Carbonate als neutrale Salze berechnet, so ergiebt sich:

	In 1000 Theilen.			In 16 Unzen.	
	I.	II.	III.	I.	Capeller.
Kohlens.Eisenox.	=0,0229	0,0288	0,0218	0,1758	1,00
— Kalkerde	=1,6244	1,6055	1,5974	12,4753	7,50
— Talkerde	=0,7296	0,7040	0,5914	5,6034	5,00
— Natron	=3,3505	3,5525	3,6909	25,7318	39,00
Schwefels. Kali	=0,4102	0,4878	0,3035	3,1503 } 21,1845	16,00
— Natron	=2,2180	2,1528	2,1259	17,0342 }	
Chlornatrium	=4,0050	3,9613	3,6741	30,7584	24,00

Der Rückstand, welchen das Wasser nach dem Verdampfen liefs, betrug, als er so lange einer nicht zum Glühen gesteigerten Hitze ausgesetzt wurde, bis er nicht mehr an Gewicht abnahm, von

I.	740,8 Wasser	9,6970	oder	13,0900	p. M.
II.	623,0	—	8,0976	—	12,9907	—
III.	583,7	—	7,1980	—	12,3313	—

Werden das kohlensaure Natron als anderthalb saures Salz und die übrigen Carbonate neutral angenommen, so berechnet sich die Summe sämmtlicher Salze:

I. 13,0545 p. M.
II. 13,2278 —
III. 12,5652 —

Es finden sich in der Schweiz nur wenige Quellen, welche die Tarasper in Beziehung auf den Eisengehalt übertreffen [St. Bernardino, St. Moritz, Scuols, St. Katharina, Peiden, Krutwyl, Birmensdorf und Schmerikon*)]; in Ansehung der übrigen festen Bestandtheile, welche von den Aerzten für heilkräftig angesehen werden, steht sie jedoch selbst unter den berühmtesten Heilquellen Deutschlands und Italiens wenigen nach.

Unter den bis jetzt genauer bekannten Mineralwassern der Schweiz ist nur ein einziges, das vom Römerbad im Canton Aargau, welches mehr feste Bestandtheile enthält, bei keinem der übrigen ist bis jetzt ein ähnlicher Reichthum beobachtet worden. Bei einem gleichen Eisengehalt übertrifft die Tarasper Quelle die von Kaiser-Franzensbad, Mariakreuz, Geilnau und Selters an Natroncarbonat, Chlornatrium und Talkerdesalzen, bei einem fast gleichen Glaubersalzgehalt den Karlsbader Sprudel, und bei einem geringern Kochsalzgehalt die Wiesbadener in allen übrigen festen Bestandtheilen, während ihr die von Ems, Schlangenbad, Gastein, Teplitz und Bilin in keinem derselben gleichkommen. Unter den berühmtesten, bis jetzt analysirten**) italienischen Heilquellen enthalten die von Recoaro, die an Eisen reicher sind, ferner die kräftigsten Thermen der Insel Ischia, deren Kochsalzgehalt ungefähr der nämliche ist, sowie die von Pisa alle übrigen Salze in bei weitem geringern Mengen.

Bei einer Zusammenstellung mit denjenigen Heilquellen, welche von den Balneologen unter den Namen der Säuerlinge aufgeführt werden, zeigt sich in der Tarasper Quelle ein gröfserer Kohlensäuregehalt als in denen von Geilnau, Selters, Soden, St. Bernardino, St. Moritz und Belvedere, ein geringerer als in den meisten zu Kaiser-Franzensbad, Pyrmont und Scuols.

Die Benutzung dieses Wassers steht mit seinem Reichthum

---

*) Vetter, Lehrbuch der Heilquellenlehre.

**) Osann, Darstellung der bekannten Heilquellen Europas.

in keinem Verhältnifs; es wird nur in unbedeutender Menge versendet, während die Einrichtungen nicht im Stande sind, zum Gebrauch an Ort und Stelle ein gröfseres Publicum einzuladen. Es soll in medicinischer Hinsicht auflösend wirken, und ist von ausgezeichneten Aerzten als ein treffliches Mittel gegen selbst weit gediehene Stockungen anerkannt.

Zusammenstellung der Säuren und Basen des Fideriser Wassers.

	In 1000 Theilen.	Gran in 16 Unzen.	Capeller
Eisenoxydul	= 0,0050	0,0614	0,12
Manganoxydul	= 0,0030		
Kalkerde	= 0,3878	2,9783	0,85
Talkerde	= 0,0438	3,8830	4,36
Kali	= 0,0402		
Natron	= 0,4216		
Kohlensäure	= 3,3832	4,9359 *)	3,02*)
Schwefelsäure	= 0,0468	0,3594	1,43
Salzsäure	= 0,0021	0,0161	0,01
Kieselerde	= Spuren		0,80

Zusammenstellung der Salze.

	In 1000Th.	Gran in 16Unz.
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul .	= 0,0112	0,0860
— — Manganoxydul	= 0,0066	0,0507
— — Kalkerde .	= 0,9900	7,6032
— — Talkerde .	= 0,1374	1,0552
— — Natron . .	= 0,9898	7,6016
Schwefelsaures Kali . . .	= 0,0743	0,5706
— Natron . . .	= 0,0226	0,1735
Chlornatrium	= 0,0033	0,0253
Kieselerde	= Spuren	
Freie Kohlensäure . . .	= 2,0978	

Freie Kohlensäure	in 1000 Grm.	C C M	= 1059,2	
		C L par	= 53,39	
	in 16 Unzen = 500Grm.	C C M	= 529,6	27 C L nach Capeller.
		C L par	= 26,69	

---

*) Soviel in den neutralen Carbonaten enthalten sind.

Werden die Carbonate als neutrale Salze berechnet, so ergiebt sich:

		Gran in 16 Unzen		Capeller
Kohlensaures Eisenoxydul	=	0,0642	—	0,18
Kohlensaures Manganoxydul	=	0,0368	—	—
Kohlensaure Kalkerde	=	5,2907	—	1,52
Kohlensaure Talkererde	=	0,6958	—	—
Kohlensaures Natron	=	5,3752	—	5,52
Schwefelsaures Kali	=	0,5706	0,7441	2,55
Schwefelsaures Natron	=	0,1735		
Chlornatrium	=	0,0253	—	0,02
Kieselerde	=	Spuren	—	0,80.

Das Fiderisbad gehört als alkalischer Eisensäuerling zu den berühmtesten und frequentesten Schweizerbädern, verdient jedoch seinen Bestandtheilen nach einen weit geringern Ruf, als das unbeachtete Tarasp. Das Wasser wird als Bad und Getränk benutzt, besonders mit Erfolg gegen Dyspepsien, Säuren und Verschleimung des Darmcanals.

Ueber einige natürliche phosphorsaure und arsensaure Kupfersalze;

von Dr. *O. B. Kühn*,
Professor der theor. Chem. in Leipzig.

Die Ungewifsheiten über phosphorsaure und arsensaure Salze, welche hier, wie über verwandte Gegenstände noch in reichem Mafse obwalten, haben mich schon seit Jahren beschäftigt, und nur die eben nicht günstigen Verhältnisse meiner bürgerlichen Stellung haben mich verhindert, dieses Kapitel mit der Mühe und Sorgfalt, welche seine Wichtigkeit wegen der zahlreichen Conse-

quenzen erfordert, durchzuexperimentiren. Um durch längere Zurückhaltung von gefundenen Thatsachen die Priorität ihrer Kenntnifs, die man gemeinhin von ihrer Bekanntmachung zu datiren pflegt, nicht zu verlieren, und denen nicht Vorschub zu leisten, welche aus gewissen Ursachen meine auf vielerlei Weise erschwerte Thätigkeit in praktischer Chemie, wenn auch nicht geradezu leugnen, doch ignoriren, mufs ich es vorziehen, Einiges aus dem Zusammenhange, worin es sein eigentliches Interesse bekommt, zu veröffentlichen.

Die drei Modificationen der Phosphorsäure sind, wie gewifs sehr viele Chemiker gefühlt, einige auch geäufsert haben, noch nicht aufser allen Zweifel gestellt. Die Untersuchungen Graham's erstrecken sich nicht viel weiter als auf die Natronsalze, und auf dieses kleine Pünktchen hat man gewagt, ein grofses Gebäude mit grofsen Flügeln aufzuführen; Schwankungen desselben beim geringsten Anstofse können daher nicht wundern. Solche Anstöfse bringen die natürlichen Phosphate und Arsenate hervor; freilich finden sich bei weiteren Untersuchungen dergleichen auch von Seiten vieler künstlicher Salze. Zunächst mögen hier einige Analysen von Mineralien folgen, welche die Ansichten Graham's bestätigen.

1. *Libethenit.*

Schön auskrystallisirt, von Smaragdfarbe, vor dem Löthrohr *keine Spur von Arsen* gebend, in der Glasröhre undurchsichtig werdend, und pistaziengrüne Farbe annehmend.

0,678 gab beim Glühen 0,025 Verlust. Nach der Behand- mit Salpetersäure blieb 0,115 unlöslich zurück; diefs was Muttergestein und bestand aus Quarz, kann also Nichts zum Glühverlust beigetragen haben. Die Auflösung ward kochend mit überschüssigem Aetzkali versetzt, nach Abscheidung des Kupferoxyds (0,378) die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und

mit essigsaurem Bleioxyd versetzt; aus dem 0,901 betragenden Niederschlag ist 0,158 Phosphorsäure zu berechnen.

Eine zweite, reinere Portion des Minerals betrug 0,642, der Glühverlust 0,026, das Unlösliche 0,034, das durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Kupfer, in Oxyd wieder verwandelt, 0,407. Aus der übrigen Flüssigkeit ward durch salpetersauren Baryt die entstandene Schwefelsäure entfernt, und dann durch essigsaures Blei 1,238 Niederschlag erhalten, welcher mit Schwefelsäure zersetzt, 1,439 schwefelsaures Bleioxyd (= 1,059 Bleioxyd) gab; die Phosphorsäure beträgt demnach 0,179.

Das Resultat beider Analysen des Libethenits ist also:

CuO	66,55	—	66,94	—	4	158,4	—	66,33
PO_5	28,00	—	29,44	—	1	71,4	—	29,90
HO	4,43	—	4,05	—	1	9,0	—	3,77
	98,98	—	100,43			238,8	—	100,00.

Die abgeleitete Formel wäre:

$$(3\ CuO + PO_5) + (CuO + HO).$$

Phosphorsaures Kupfer von Libethin.

Das Mineral ist faserig, von concentrisch schaliger Absonderung, fester als das aus dem Voigtlande, im Bruche wachs- auf der äufseren Oberfläche atlasglänzend; es hat das Ansehen, als wäre es geschmolzen. Es besitzt die Eigenschaft, beim Glühen stark auseinander geworfen zu werden, ohne Decrepitation, auch zu feinem Pulver zerrieben. Man könnte von dieser Eigenschaft den Namen für das Mineral hernehmen (denn *eigenthümlich* ist es nicht blos diesem Verhalten, sondern auch seiner Mischung nach) und es *Kupferdiaspor* nennen, wenn dadurch nicht vielleicht Verwechselungen herbeigeführt werden.

Da durch Glühen der Wassergehalt nicht wohl sich bestimmen läfst — einmal ward es versucht, aber trotz aller Vorsicht doch 9,35 pC., fast um die Hälfte zu viel gefunden — so habe ich

es vorgezogen, die übrigen beiden Bestandtheile mit der gröfsten Sorgsamkeit zu bestimmen, und den Verlust als Wasser gelten zu lassen.

Die Portion, welche beim Glühen 9,35 pC. Verlust gab, enthielt aufserdem 67,00 pC. Kupferoxyd und 24,22 Phosphorsäure.

0,975 geglühten Minerals lieferten 0,715 Kupferoxyd und 1,455 Bleiniederschlag, aus welchem sich 1,628 schwefelsaures Blei (= 1,198 PbO) darstellen liefs.

1,100 ungeglühten Minerals hinterliefsen beim Auflösen in Salpetersäure 0,011 Unlösliches; durch Fällen mit Aetzkali erhielt ich 0,758 Kupferoxyd, und der nachgehends erzeugte Bleiniederschlag = 1,469, gab 1,639 schwefelsaures Blei, aus welchem 1,206261 Bleioxyd sich berechnen.

Die beiden ersten Versuche dienen dazu, aufser allen Zweifel zu setzen, dafs $CuO : PO_5 = 5 : 1$. Der letzte Versuch giebt folgende Procente und Berechnung:

CuO	69,61	—	5	—	198,0	—	68,89
PO_5	24,13	—	1	—	71,4	—	24,85
HO	6,26	—	2	—	18,0	—	6,26
	100,00	—		—	287,4	—	100,00.

Die abgeleitete Formel ist also:

$$(3\,CuO + PO_5) + 2\,(CuO + HO).$$

Phosphorochalcit

von Rheinbreitenbach; dicht, bläulichgrün; in einigen Höhlen des Muttergesteines auf der Masse höchst undeutliche Krystalle, selbst unter dem Mikroskop für mich nicht erkennbar; mit dunklem (bräunlichen?) Anflug stellenweis bedeckt; beim Glühen sich ebenso verändernd, wie der Libethenit und der Phosphorchalcit von Hirschberg *).

*) Diese Annal. Bd. XXXIV S. 218.

1,844 gab beim Glühen 0,152 Verlust = 8,134 pC.

0,740 gab 0,062 Glühverlust; das aus der Auflösung in Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer lieferte 0,510 Kupferoxyd; in der übrigen Flüssigkeit entstand, nach Entfernung der Schwefelsäure durch Baryt, mit essigsaurem Blei 0,925 Niederschlag, aus welchem 0,163 Phosphorsäure zu berechnen war.

0,649 ausgesuchtes lichtgrünes Mineral gab 8,95 pC. Glühverlust; durch Aetzkali fiel aus der salpetersauren Auflösung 0,321 Kupferoxyd nieder, und das gefällte Bleisalz, 0,526, liefs 0,580 schwefelsaures Bleioxyd entstehen; die Phosphorsäure betrug also 0,099.

Eine Portion von einem anderen Stücke, von nämlicher Farbe, aber schaliger Absonderung, dem von Hirschberg sehr ähnlich, nur nicht so deutlich faserig, sondern auf dem Bruch mehr dicht, gab von 0,889 möglichst gut ausgesuchten Stücken 0,065 Glühverlust; beim Auflösen blieb 0,175 Gangart zurück, welche, da 1,583 davon beim Glühen 1,547 hinterliefsen, von 0,179 frischer Gangart herrühren mufsten; das reine Kupfersalz betrug also 0,0710, und der zu diesem gehörende Wassergehalt (den Glühverlust dafür genommen) 0,061. Das Kupferoxyd (aus dem erhaltenen Schwefelkupfer wieder erzeugt) wog 0,489; durch Bindung an Bleioxyd ward die Phosphorsäure zu 0,152 bestimmt.

Das Ergebnifs war also:

CuO		68,92	—	68,44	—	68,87	—	6	—	237,6	—	70,70
PO_5		22,03	—	21,11	—	21,41	—	1	—	71,4	—	21,24
HO	8,134	8,38	—	8,95	—	8,59	—	3	—	27,0	—	8,06
		99,33	—	98,50	—	98,87	—		—	336,0		100,00

Die Analysen bestätigen somit die des Hirschberger Minerals, welche man mit einigem Zweifel betrachten zu müssen geglaubt hat; nur ist das letztere offenbar reiner.

Die Formel wäre also:

$$(3\ CuO + PO_5) + 3\ (CuO + HO).$$

In den geglühten Rückständen dieser drei Mineralien wären, wenn es ein Mittel gäbe zu entscheiden, dafs man jetzt nicht Gemenge vor sich hätte, drei neue Modificationen der Phosphorsäure enthalten:

$$4\ RO + PO_5; \quad 5\ RO + PO_5; \quad 6\ RO + PO_5.$$

In den frischen Mineralien ist aber der Wassergehalt sehr bequem und führt zu einer sehr einfachen Reihe: die drei Körper sind nämlich als Verbindungen von gemein-phosphorsaurem Kupferoxyd mit 1, 2 und 3 Mg Kupferoxydhydrat anzusehen.

Euchroit.

Das theure Material gestattete mir bis jetzt blos zwei Analysen, welche jedoch unglücklicherweise noch zu bedeutend von einander abweichen, so dafs die vorhandenen Ungewifsheiten über seine Zusammensetzungsformel dadurch nicht gehoben werden. Das eine Mal löste ich in Salpetersäure auf und schlug nach Entfernung des Kupfers durch überschüssiges Aetzkali die Arsensäure durch essigsaures Blei nieder. So bekam ich von 0,958 Mineral 0,450 Kupferoxyd und 1,000 Bleiniederschlag, welcher 0,924 schwefelsaures Blei lieferte; das Filter gab 0,029 schwefelsaures Blei. Der Glühverlust der untersuchten Portion betrug 0,210.

Bei der zweiten Analyse kamen 0,898 zur Untersuchung; das in Salzsäure gelöste Mineral ward mit Schwefelwasserstoff behandelt und das entstehende Kupfersulphid sogleich abfiltrirt, sowie es sich vollständig ausgeschieden hatte; aus diesem und dem erst viel später erscheinenden Arsensulphide wurden auf bekannte Weise Kupferoxyd und Arsensäure theils bestimmt, theils berechnet. In der von den Sulphiden vollständig befreiten Flüssigkeit fand sich noch Kalk, welcher 0,018 Carbonat gab.

Demnach haben die Analysen geliefert:

CaO			1,12							
CuO	46,97	—	46,99	—	4	—	158,4	—	47,09
AsO_5	34,42	—	32,42	—	1	—	115,0	—	34,19
HO	19,31	—	19,31	—	7	—	63,0	—	18,82
	100,70	—	99,84				336,4	—	100,00.

In der Berechnung ist der Kalk unberücksichtigt geblieben, und in der That ist er für dieselbe höchst unbequem. Die empirische Formel wäre also:

$$4\,CuO + AsO_5 + 7\,HO,$$

welche man umgewandelt hat in

$$2\,(CuO + HO) + (2\,CuO + AsO_5 + 5\,HO).$$

Eines-Beweises für die Richtigkeit derselben kann man sich nicht rühmen, und es ist wohl nur die Analogie mit anderen Arsenaten, die dafür sprechen soll. Denn was könnte sonst hindern zu schreiben:

$$(CuO + HO) + (3\,CuO + AsO_5 + 6\,HO)?$$

Aber was beweist die Analogie in diesem Falle? Auch Nichts. Denn durchläuft man die Reihe der natürlich vorkommenden wasserhaltigen Arsenate nach den besten Analysen und Berechnungen, welche damit angestellt worden sind, so bleibt man ungewifs, welcher der Graham'schen Modificationen dieselben zuzuschreiben seyen; das Wasser kann ja auf willkührliche Weise verlegt werden. Um nur mit einigen weiteren Beispielen diefs zu belegen, so läfst sich

statt $2\,CuO + AsO_3 + 6,\ 5,\ 3\,HO$

schreiben: $\left\{\begin{matrix} HO \\ 2\,CuO \end{matrix}\right\} + AsO_5 + 5,\ 4,\ 2\,HO;$

statt $3\,CuO + AsO_5 + 8\,HO$

schreiben: $(2\,CuO + AsO_5 + 7\,HO) + (CuO + HO);$

statt $(2\,CuO + AsO_5 + 6\,HO) + 3\,(CuO + HO)$

(Kupferschaum)

schreiben: $(3\,CuO + AsO_5 + 7\,HO) + 2\,(CuO + HO).$

In der Formel für den Scorodit führt man gar zweierlei Salze auf, nämlich:

$$(2\,FeO + AsO_5 + 6\,HO) + (Fe_2O_3 + AsO_5 + 3\,HO),$$

was man aber ändern kann, wenn man mit dem ersten Theile verfährt, wie beim Pharmakolith, und schreibt:

$$\left.\begin{matrix} HO \\ (2\,FeO \end{matrix}\right\} + AsO_5 + 5\,HO \text{ u. s. w.}$$

Wendet man sich aber zu den wasserfreien, natürlichen Arsenaten, so sind es eigentlich nur das arsensaure Bleioxyd von Johann-Georgenstadt nach Wöhler's Analyse, und der Berzeliit, über welche kein Zweifel sich erheben läfst. Für beide steht fest, dafs es Trientarsenate sind. Dahingegen gehören der Hedyphan nach Kersten's Analyse, und der Nussièrit nach Barruel's auf keinen Fall zu den Trientarsenaten, wofern man die Analysen als richtig gehen läfst. Für das erste Mineral habe ich eine Formel berechnet, welche ihrer Symmetrie wegen merkwürdig ist, nämlich:

$$3\,PbCl + 4\,[(1\tfrac{1}{2}\,PbO + 2\,CaO)^3/_8 + (1\tfrac{1}{2}\,PO_5 + 2\,AsO_5)].$$

Die Formel für den Nussièrit ist, hinsichtlich des Verhältnisses der Sauerstoffsäuren und Basen zu einander conform:

$$PbCl + 6\left[(\tfrac{1}{2}\,PbO + \tfrac{1}{2}\,CaO)^8/_3 + \left\{\begin{matrix} PO_5 \\ \tfrac{1}{5}\,AsO_5. \end{matrix}\right.\right]$$

Hierbei ist das von Barruel aufgeführte Eisenoxyd, als von der Gangart herrührend, weggelassen worden, und nimmt man dasselbe auch als einen wesentlichen Bestandtheil des Minerals auf, so wird damit doch noch nicht die Annahme eines drittelarsensauren Salzes möglich. Den Hedyphan könnte man auch nach folgender Formel sich zusammengesetzt denken:

$$PbCl + 2\,PbO + \left\{\begin{matrix} 1\tfrac{1}{2}\left(2\,PbO + \left\{\begin{matrix} AsO_5 \\ \tfrac{2}{5}\,PO_5. \end{matrix}\right.\right) \\ 3\left(2\,CaO + \left\{\begin{matrix} AsO_5 \\ \tfrac{2}{5}\,PO_5, \end{matrix}\right.\right) \end{matrix}\right.$$

welche freilich die durch die Analyse gefundenen Mengen von

Kalk und von Arsensäure (aber diese allein!) nicht treu wieder giebt, jenen 1 pC. zu niedrig, diese 1 pC. zu hoch. Eine gleiche Umwandlung der Formel für den Nussiérit ist nicht möglich, man müfste PbCl + 4 PbO gestatten! Beide Mineralien lassen jedoch auch eine dritte Formel zu, wodurch die Phosphate und Arsenate als solche mit 2½ Mg der Basen vorgestellt würden. Dafs dergleichen überhaupt bestehen, ist keine Frage mehr; ob sie aber hier anzunehmen, ist sehr zu bezweifeln.

Alle diese Bleisalze können aber für die Arsenate überhaupt insofern kein Maafs abgeben, als sie sämmtlich Phosphorsäure enthalten, und man die Meinung hegen möchte, als folge die Arsensäure so zu sagen dem Vorbilde der Phosphorsäure, etwa in ähnlicher Weise, wie der Kupfervitriol dem Eisenvitriol und umgekehrt bei ihrer Aufnahme von Wasser während der Krystallisation. Und so bliebe doch am Ende als das einzige, unbezweifelte, für sich bestehende Trientarsenat der Berzeliit stehen. Hieraus ergiebt sich aber auch ohne Weiteres, dafs dieses Mineral für die Mineralogie vom gröfsten Interesse, für die wissenschaftliche Chemie von hoher Wichtigkeit ist.

In Hinsicht auf den Berzeliit sey es mir erlaubt, noch ein Wort hinzuzufügen. Berzelius hat im Jahresbericht XXI. den Namen, den ich vorgeschlagen, verworfen und einen andern empfohlen. So glücklich und neuerdings so geschäftig der so grofse und so verehrte Mann in Erfindung neuer Namen ist, so sehr hat er an dieser Stelle aus menschlichen Ursachen geirrt. Der gegen meinen Vorschlag angeführte Grund, dafs ein anderes Mineral denselben Namen trage, kann gar nicht in Betracht kommen; denn der Name Berzelin ist einem ungebornen Kinde ertheilt worden, einem Minerale, dessen Eigenthümlichkeit man nicht erwiesen hat. Der von Berzelius aber gemachte Vorschlag, den Berzeliit *Talk-Pharmokolith* zu nennen, ist ein ganz unglücklicher. Denn abgesehen davon, dafs *Talk*-Pharmakolith dasselbe seyn würde, wie *Pikro*-Pharmakolith, so hat mein

Mineral, wie ich am gehörigen Orte *) deutlich genug auseinander gesetzt zu haben glaube, mit dem Pharmakolith nur das gemein, dafs es Kalk, Magnesia und Arsensäure enthält; aber die Verhältnisse sind himmelweit verschieden; auch steht der Wassergehalt des einen Körpers der Zusammenstellung beider entgegen. Endlich ist das Mineral keineswegs für ein Gemisch zu halten; die beiden Hauptsalze, das Trientarsenat von Kalk und das von Magnesia, sind eben so nach bestimmten Proportionen verbunden, wie die Carbonate und Silicate derselben bei den Basen in den Bitterkalken, und im Augit nnd der Hornblende. Die Beibehaltung oder Verwerfung des resp. Namens mag nun dem Urtheile partheyloser Naturforscher anheim gestellt bleiben. Ich werde um einer so geringfügigen Sache willen, als ein Name ist, kein Wort weiter verlieren.

Ueber die Mannitschwefelsäure und das Atomgewicht des Mannits;

von *W. Knop* und *G. Schnedermann* **).

Vor einiger Zeit fanden wir bei der Untersuchung des Schwammzuckers aus Agaricus piperatus, dafs derselbe in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem Mannit vollkommen übereinstimmt ***), und dafs er namentlich auch, wie dieser, im reinen Zustande nicht gährungsfähig ist. Dieses führte uns

---

*) Diese Ann. Bd. XXXIV. S. 216.

**) Die so eben erscheinende Abhandlung des Hrn. Favre über denselben Gegenstand (Annal. de Ch. et de Ph.) ist Hrn. Schnedermann nicht bekannt gewesen. W.

***) Diese Annalen, Bd. 49. S. 243.

darauf, mit dem Mannit einige Versuche anzustellen, um wo möglich das bis jetzt noch nicht bekannte Atomgewicht desselben zu bestimmen.

Vielfache Versuche, constante Verbindungen von Mannit mit Basen hervorzubringen, hatten durchaus keinen Erfolg. Eben so wenig gelang es uns, die von Riegel*) beschriebene Verbindung von Mannit mit Kochsalz zu erhalten; aus der gemischten Auflösung beider krystallisirten sie beim Verdunsten immer abgesondert wieder heraus.

Wir unterwarfen alsdann den Mannit verschiedenen zersetzenden Einflüssen, in der Hoffnung, aus den dabei auftretenden Producten sein Atomgewicht ableiten zu können. Bei diesen Versuchen fanden wir, dafs durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Mannit eine gepaarte Säure entsteht, die wir nun zum Gegenstande fernerer Versuche machten. Sie ergaben, dafs diese Säure, sowohl im isolirten Zustande, wie in ihren Salzen, sehr leicht zersetzbar ist, und dafs sich defshalb ihre Zusammensetzung, namentlich ihr Wasserstoffgehalt, nicht wohl ausschliefslich durch directe Analysen mit Sicherheit bestimmen läfst, sondern zugleich aus der Art ihrer Entstehung und der Zusammensetzung des Mannits geschlossen werden mufs. Die mit den Salzen dieser Säure angestellten Analysen scheinen indefs auszuweisen, dafs ihre Entstehung aus Mannit nur dann erklärbar ist, wenn man in demselben 4 Atome Kohlenstoff annimmt. Die bis jetzt vorhandenen Analysen des Mannits stimmen mit einer solchen Voraussetzung weniger gut überein, wie mit der Formel $C_6\ H_7\ O_6$, welche man bisher ziemlich allgemein als die des Manits angenommen hat. Wir fanden uns dadurch veranlafst, den Mannit nochmals zu analysiren. Er wurde dazu aus Manna durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt, öfters aus Alkohol umkrystallisirt, bis er blendendweifs war, dann in Was-

*) Pharm. Centralbl. 1841. S. 693.

ser gelöst, und die Lösung langsam verdunsten gelassen, wobei er sich in zolllangen, durchsichtigen und ganz farblosen prismatischen Krystallen abschied, die mit wenigem Wasser rasch abgespült und dann getrocknet wurden. Die mit Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführten Analysen gaben die nachfolgenden Resultate, denen wir das Mittel aus den früher von Liebig*) ausgeführten Analysen beifügen.

I. 0,767 Grm. gaben 1,116 Kohlensäure und 0,533 Wasser.
II. 0,5535 — — 0,805 — — 0,381 —

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	Liebig
8 Aeq. Kohlenstoff	39,71	39,73	39,71	39,47
9 — Wasserstoff	7,42	7,71	7,64	7,71
8 — Sauerstoff	52,87	52,56	52,65	52,82.

Diese Analysen entsprechen ebenfalls am besten der Formel C_6 H_7 O_6, welche 39,60 pC. Kohlenstoff und 7,68 pC. Wasserstoff verlangt, wiewohl darnach der von uns gefundene Kohlenstoffgehalt etwas zu grofs ist. Indefs läfst sich, wie angeführt, die Zusammensetzung der Mannitschwefelsäure mit dieser Formel nicht in Einklang bringen. Ihre Salze enthalten auf 1 Atom der Base 4 Atome Kohlenstoff, und da bei ihrer Bildung aus dem Mannit blofs die Elemente von Wasser austreten, und sie bei ihrer Zersetzung durch Aufnahme von Wasser wieder in Mannit und Schwefelsäure zerfällt, so scheint daraus zu folgen, dafs auch der Mannit 4 Atom Kohlenstoff enthalten mufs. Die Formel C_4 H_9 O_4 ist nun von denen, die 4 At. Kohlenstoff enthalten, die einzige, welche dem Resultat der Analyse einigermafsen entspricht. Sie enthält indefs eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen, was allen bisherigen Erfahrungen zuwider ist, und was uns veranlafst hat, sie zu verdoppeln, und die oben

*) Ann. d. Pharm. Bd. IX. S. 25, umgerechnet nach C = 75,12.

berechnete Formel $C_8\ H_9\ O_8$, die einzige, welche zugleich mit den Analysen des Mannits und denen der mannitschwefelsauren Salze in Einklang steht, als die des Mannits anzunehmen.

Die *Mannitschwefelsäure* bildet sich, wenn man Mannit in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Bei dieser Auflösung entwickelt sich nichts Gasförmiges, man bemerkt keinen Geruch, und bei Anwendung von reinem Mannit erhält man eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, die sich ohne Trübung mit Wasser vermischen läfst. Wird sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Bleioxyd in gelinder Wärme behandelt, und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, so erhält man eine farblose, schwach saure Flüssigkeit, die das Bleisalz der Mannitschwefelsäure aufgelöst enthält. Durch Fällen dieser Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas wird die Säure im isolirten Zustande erhalten, als eine farblose, stark sauer schmeckende Flüssigkeit. Sie ist indefs von höchst geringer Beständigkeit, und zerfällt wieder in Mannit und Schwefelsäure, wenn man ihre Auflösung durch Verdunsten zu concentriren sucht.

Die Salze der Mannitschwefelsäure erleiden ebenfalls sehr leicht eine Zersetzung, wobei sich ein schwefelsaures Salz bildet, und Mannit und freie Schwefelsäure sich abscheiden. Nur die Salze der stärkeren Basen lassen sich einigermafsen rein in fester Form darstellen. Nach unseren Analysen scheint es, dafs sie nach der Formel

$$\dot{\ddot{R}}_2\ \dot{S}_4 + C_8\ H_7\ O_6$$

zusammengesetzt sind, wonach bei ihrer Bildung aus 1 At. Mannit die Elemente von 2 At. Wasser austreten; vielleicht enthalten sie sämmtlich chemisch gebundenes Wasser, so dafs ihre Zusammensetzung der Formel

$$2\ (\dot{R}\ \dddot{S}_2 + C_4\ H_3\ O_3) + \dot{H}$$

entspräche.

Mannitschwefelsaures Kali. Man erhält es, indem man die Lösung des Blei- oder Barytsalzes möglichst genau mit schwe-

felsaurem Kali ausfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in sehr gelinder Wärme verdunstet, und läfst dabei einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup zurück, welcher nach wochenlangem Stehen bei 50 bis 60° zu einer gesprungenen, gummiähnlichen, durchscheinenden Masse eintrocknet, die an der Luft zerfliefst, und in Alkohol unlöslich ist. Die Auflösung des so erhaltenen Salzes reagirt nur wenig auf Schwefelsäure.

I. 0,720 Grm. dieses Salzes gaben 0,346 schwefelsaures Kali.

II. 1,273 Grm. gaben 0,659 Kohlensäure und 0,275 Wasser*).

III. 1,261 Grm. gaben durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Fällen mit Chlorbarium 1,595 schwefelsauren Baryt.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

	Aequiv.		berechnet		gefunden I.		gefunden II.		gefunden III.
Kali	2	—	26,38	—	25,98	—	„	—	„
Kohlenstoff	8	—	13,44	—	„	—	14,13	—	„
Wasserstoff	7	—	1,95	—	„	—	2,40	—	„
Sauerstoff	18	—	40,24	—	„	—	„	—	„
Schwefel	4	—	17,99	—	„	—	„	—	17,45

Mannitschwefelsaures Natron. Es wird wie das Kalisalz erhalten, dem es in seinen Eigenschaften vollkommen gleicht. Nach dem Eintrocknen reagirt es gleichfalls schwach auf Schwefelsäure.

*) Die Analysen dieser Salze wurden so ausgeführt, dafs die Substanz in einem Platinschiffchen in die Verbrennungsröhre gebracht, das Kupferoxyd möglichst heifs eingefüllt, und nach beendeter Zersetzung, um den Rest der Kohle zu verbrennen, Sauerstoffgas angewandt wurde; die Base des Salzes blieb dann als schwefelsaures Salz zurück. Zur Absorption der schwefligen Säure wurde zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingeschaltet; das bei der Verbrennung gebildete Wasser enthält immer schweflige Säure.

I. 0,921 Grm. gaben 0,393 schwefelsaures Natron.
II. 1,210 — — 0,524 — —
III. 1,014 — — 0,538 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	Aequiv.		berechnet		gefunden I.		II.		III.
Natron	2	—	19,19	—	18,70	—	18,98	—	„
Kohlenstoff	8	—	14,75	—	„	—	„	—	14,48
Wasserstoff	7	—	2,14	—	„	—	„	—	2,47
Sauerstoff	18	—	44,17	—	„	—	„	—	„
Schwefel	4	—	19,75	—	„	—	„	—	„

Das *mannitschwefelsaure Ammoniak* ist dem Kali- und Natronsalz sehr ähnlich, läfst sich indefs nicht ganz trocken darstellen, indem es sich beim Verdunsten zum gröfsten Theil zersetzt.

Mannitschwefelsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz, indem man die mit Wasser vermischte Auflösung von Mannit in Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt und filtrirt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme scheiden sich fortwährend geringe Mengen von schwefelsaurem Baryt ab. So weit verdunstet, bis sie anfängt, sich mit einer Haut zu bedecken, setzt sie beim Erkalten das Salz zum Theil in kleinen krystallinischen Körnern ab. Etwas weiter eingetrocknet, erstarrt sie während des Erkaltens zu einer gallertähnlichen Masse, die durch etwas schwefelsauren Baryt undurchsichtig ist, und die nach dem vollständigen Austrocknen in gelinder Wärme eine weifse, gesprungene Substanz bildet. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich, und wird dadurch aus seiner wässrigen Lösung, wenn man sie warm damit vermischt, beim Erkalten als weifses, undeutlich körnig krystallinisches Pulver gefällt. Es ist sehr leicht zersetzbar, und bräunt sich schon im Wasserbade, unter schwacher Entwickelung von schwefliger Säure.

I. 0,957 Grm. dieses Salzes gaben durch Behandeln mit

rauchender Salpetersäure 0,530 schwefelsauren Baryt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Fällen mit Chlorbarium 0,533 schwefelsauren Baryt.

II. 1,005 Grm. gaben 0,412 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

In 100 Theilen geben diese Zahlen:

	Aequiv.		berechnet		gefunden I.		gefunden II.
Baryt	2	—	36,76	—	36,35	—	„
Kohlenstoff	8	—	11,54	—	„	—	11,19
Wasserstoff	7	—	1,68	—	„	—	2,03
Sauerstoff	18	—	34,56	—	„	—	„
Schwefel	4	—	15,46	—	15,32	—	„

Mannitschwefelsaures Bleioxyd. Es wird wie das Barytsalz dargestellt. Verdampft man die Auflösung in gelinder Wärme, so läfst sie fortwährend schwefelsaures Blei in geringer Menge fallen, und es bleibt eine terpentinähnliche Masse zurück, die sich nicht in der Wärme weiter eintrocknen läfst, ohne sich gänzlich zu zersetzen. Vermischt man die etwas concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Salz nach und nach in klaren, ölartigen Tropfen absetzt. Sammelt man dieses ölige Liquidum, und bringt es in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, so trocknet es allmälig zu einer amorphen gelblichen Masse aus, die an der Luft rasch zerfliefst, und sich in Wasser mit Zurücklassung von etwas schwefelsaurem Blei auflöst. Von dem so erhaltenen Salze gaben:

I. 1,051 Grm. 0,634 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 1,719 — 0,597 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Aequiv.		berechnet		gefunden I.		gefunden II.
Bleioxyd	2	—	45,85	—	44,38	—	„
Kohlenstoff	8	—	9,88	—	„	—	9,48
Wasserstoff	7	—	1,44	—	„	—	„
Sauerstoff	18	—	29,60	—	„	—	„
Schwefel	4	—	13,23	—	„	—	„

Das Kupfer- und das Silbersalz der Mannitschwefelsäure sind ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser; beide zersetzen sich aber noch leichter wie das Bleisalz und können defshalb nicht in fester Form erhalten werden.

Ueber die Vertheilung der Mineralsubstanzen in den einzelnen Organen der Pflanze;

von Dr. *A. Vogel* jun.

Die unorganischen Bestandtheile sind nicht durch die ganze Pflanze gleichmäfsig vertheilt, sondern in ihren verschiedenen Organen sehr verschieden gruppirt. Die Asche der Wurzel, des Stammes unterscheidet sich nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ von der Asche der Blätter, Blüthen, Früchte. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig hat Hertwig diefs schon an einigen Pflanzen nachgewiesen *), so z. B. ist die Asche der Kartoffelknollen wesentlich verschieden von der des Kartoffelkrautes, die Asche der Rinde verschieden von der Asche des Holzes.

Ueber die Aschenreste der einzelnen Pflanzenorgane habe ich einige Versuche angestellt, in der Absicht, zur Auffindung der gesetzmäfsigen Vertheilung der feuerbeständigen Substanzen in den verschiedenen Organen der Pflanze einen kleinen Beitrag zu liefern. Da es sich bei diesen Versuchen eigentlich nicht um die Asche selbst, sondern nur um ihre vergleichende Betrachtung handelte, so war es natürlich völlig gleichgültig, mit welcher Pflanze die Untersuchung vorgenommen wurde. Ich wählte daher solche Pflanzen, welche leicht und vollständig ein-

---

*) Siehe diese Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. XLVI p. 97.

geäschert werden können; denn die Analyse von kohlehaltigen Aschen, wenn sie nämlich auch nach dem anhaltendsten Glühen noch 3 — 4 pC. Kohle enthalten, ist stets grofsen Irrthümern ausgesetzt.

Durch die Güte des Hrn. Hofrath v. Martius erhielt ich aus dem königl. botanischen Garten in München mehrere Bündel Pflanzen, welche, nachdem ihre einzelnen Organe sorgfältig von einander getrennt und ausgesucht waren, eingeäschert wurden. Die Aschen behandelte ich mit kochendem Wasser, um die löslichen Theile von den unlöslichen zu trennen. Hierauf wurde der in Wasser unlösliche Rückstand in Salzsäure gelöst und aus der sauren Lösung die phosphorsauren Erden nebst dem Eisenoxyd durch kaustisches, kohlensäurefreies Ammoniak gefällt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde durch kleesaures Ammoniak der Kalk bestimmt und nach dessen Trennung die Magnesia durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen.

Zu dem ersten Versuche wählte ich die Asche von Pyrus spectabilis und analysirte die Asche des Stammes, der Blätter und der Früchte einzeln.

1. *Stamm.* Der in kleine Stücke zerschnittene Stamm verbrennt leicht und giebt zuletzt, über der Weingeistlampe geglüht, eine weifse Asche, welche kaum 0,1 pC. Kohle enthält. Da sie kohlensaure Erden in bedeutender Menge enthält, so mufste sie nach dem Glühen mit kohlensaurem Ammoniak benetzt werden, um die durch die Hitze entwichene Kohlensäure zu ersetzen. Wasser löst aus der Asche nur sehr wenig auf; in der wässerigen Lösung, welche schwach alkalisch reagirt, sind keine phosphorsauren Alkalien, sondern nur Spuren von kohlensauren enthalten. Die in Wasser löslichen Bestandtheile betragen 4 pC. Der Hauptbestandtheil dieser Asche ist kohlensaurer Kalk, welcher 82 pC. ausmacht. Magnesia ist nur als geringe Beimengung von einigen Procenten zugegen. In Wasser unlösliche,

phosphorsaure Salze, nämlich phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia, enthält die Asche 8 pC.

2. *Blätter.* Die Asche ist vollkommen weifs, in Wasser wenig löslich, welches daraus 7 pC. kohlensaure Alkalien mit Spuren von schwefelsaurem Kali, Chlornatrium und phosphorsaurem Kali aufnimmt. Der Hauptbestandtheil ist auch hier noch, wie im Stamm, der kohlensaure Kalk, welcher sich jedoch um 10 pC. vermindert hat. Die phosphorsaure Kalk- und Bittererde machen in dieser Asche schon 10 pC. aus. Die Bittererde hat sich beinahe um das Doppelte von 4,9 pC. bis 9,76 pC. vermehrt.

3. *Frucht.* Ganz verschieden von den beiden Aschen des Stammes und der Blätter ist die der Früchte. Während die beiden anderen Aschen 4 und 7 pC. lösliche Theile enthielten, enthält diese Asche 33,1 pC. in Wasser auflöslicher Bestandtheile, also ein Drittheil der ganzen Menge, welche aus kohlensauren und phosphorsauren Alkalien zu gleichen Theilen bestehen. Die Quantität des kohlensauren Kalkes hat sich auf 37 pC. vermindert, während phosphorsaure Kalk- und Bittererde auf 18 pC. gestiegen sind. Die phosphorsauren Verbindungen machen also in der Fruchtasche über ein Drittheil, nämlich 36 bis 38 pC. aus. Auffallend ist es, dafs nur in dieser Asche Kieselerde in einigen Procenten sich findet.

Die Menge des Eisens, welches in besonderen Versuchen bestimmt wurde, vermindert sich vom Stamm bis zur Frucht. Der Gehalt an Eisen ist aber in den Aschen dieser Pflanze ein ganz unwesentlicher und beträgt im Stamm schon kaum 0,5 pC.

Die Aschen haben nach der mit ihnen vorgenommenen Analyse folgende Zusammensetzung:

Stamm:

Kohlensaure Alkalien	4,6
Kohlensaurer Kalk	82,2
Kohlensaure Bittererde	4,9
Phosphorsaure Kalk- und Bittererde	8,8
	100,5.

Blätter:

Kohlensaure Alkalien mit Spuren von Chlornatrium / Schwefelsaures Kali und phosphorsaure Alkalien	6,8
Kohlensaurer Kalk	72,9
Kohlensaure Bittererde	9,76
Phosphorsaure Kalk- und Bittererde	10,5
	99,96.

Früchte:

Kohlensaure Alkalien	19
Phosphorsaure Alkalien	14,1
Kohlensaurer Kalk	37
Kohlensaure Bittererde	5,52
Phosphorsaure Kalk- und Bittererde	18,6
Kieselerde	3,7
	97,92.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser drei Aschen, so lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Menge der in Wasser löslichen Salze mehrt sich vom Stamm bis zur Frucht, und zwar fast genau um das achtfache. Die im Wasser löslichen Salze der Asche des Stamms, der Blätter, der Frucht der untersuchten Pflanzen verhalten sich wie 1 : 2 : 8. Es fehlt hier offenbar eine Uebergangstufe zwischen 2 und 8, welche vielleicht durch die Blüthen gebildet wird.

2) Die phosphorsauren Salze nehmen vom Stamm bis zur Frucht um das vierfache zu, und zwar auf Kosten der kohlensauren Verbindungen, welche von 86 pC. im Stamm bis zu 45 pC. in der Frucht sich mindern.

Um die Zunahme der Phosphorsäure in der Asche vom Stamm bis zur Frucht noch in einem anderen Beispiele nachzuweisen, untersuchte ich die drei Aschen von Sambucus nigra speciell auf Phosphorsäure. Die Phosphorsäure wurde nach einer mir durch Hrn. Prof. Liebig mitgetheilten Methode bestimmt,

eine Methode, welche ihrer leichten Ausführbarkeit und Genauigkeit wegen vor anderen den Vorzug verdient. Die auf Phosphorsäure zu untersuchende Asche wird nämlich in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Bleiessig im Ueberschufs gefällt. Der Niederschlag enthält phosphorsaures Bleioxyd, schwefelsaures, wenn Schwefelsäure zugegen war und basisch salpetersaures Bleioxyd. Er wird geglüht und gewogen. Nunmehr besteht er aus schwefelsaurem Bleioxyd, phosphorsaurem Bleioxyd und Bleioxyd. Man löst ihn jetzt in Salpetersäure wieder auf, versetzt mit Schwefelsäure, dann mit Alkohol und wägt das erhaltene, schwefelsaure Bleioxyd. Aus demselben berechnet man das Bleioxyd und zieht es sammt der Schwefelsäure, welche man durch Baryt zuvor in einem andern Theil der Asche bestimmt haben mufs, von dem erstgefundenen Gewicht des schwefelsauren, phosphorsauren und reinen Bleioxyds ab. Der Rest ist die Phosphorsäure.

Nach dieser Methode untersucht, fand sich in der Asche des Stammes ein Gehalt von 10,5 pC. Phosphorsäure, in den Blättern 13,6 pC., in den Früchten 20,3 pC.

Es ist natürlich nicht möglich, aus einigen wenigen Analysen von Pflanzenaschen ein allgemeines Gesetz abzuleiten; denn das Verhältnifs der feuerbeständigen Bestandtheile einzelner Pflanzenorgane ist in den verschiedenen Pflanzengattungen ein verschiedenes. Die Cerealien z. B. enthalten in der Frucht gar keine in Wasser löslichen Bestandtheile, während das Stroh dieselben in nicht unbedeutender Menge enthält.

Leider nehmen die Aschenanalysen, wenn sie mit Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden, einen grofsen Zeitaufwand in Anspruch, was auch der Grund seyn mag, dafs bis jetzt noch keine hinreichende Anzahl von Analysen geliefert wurde. Dieser Mangel wird übrigens gewifs mit der Zeit, da einmal durch Hrn. Prof. Liebig die erste Anregung gegeben ist, gehoben werden.

Anzeige.

In dem *pharmaceutisch-chemischen Institute zu Jena* beginnen bald nach Michaelis d. J. die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Winterhalbjahr $18^{44}/_{45}$. Der *siebente* öffentliche Bericht über diese Lehranstalt, an welcher gegenwärtig 23 der Pharmacie und praktischen Chemie Beflissene Theil nehmen, findet sich im Märzhefte des Archivs der Pharmacie vom Jahre 1844. Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute sind möglichst zeitig an den unterzeichneten Director desselben zu richten.

Jena, im Juli 1844.

Dr. *H. Wackenroder*,
Hofrath und Professor.

Exacte Waagen.

Es wird Manchem lieb seyn zu erfahren, dafs exacte Waagen zu wissenschaftlichen Untersuchungen vom Mechanikus der Sternwarte zu Göttingen, Hrn. Meyerstein, von einer Genauigkeit und Sicherheit verfertigt werden, die den vollkommenen Meister beurkunden. Diese Waagen, deren Vortrefflichkeit wir aus eigenem Gebrauche kennen, sind im Wesentlichen nach dem Princip der Waagen von Pistor und Schiek (der jetzt sogenannten Oertling'schen Waagen) construirt. Sie sind mit einer zweckmäfsigen Vorrichtung zum Aufhängen des Kaliapparates und des Chlorcalciumrohrs versehen, die Schaalen sind vergoldet und sie befinden sich in einem auf allen Seiten mit Thüren versehenen, verschliefsbaren, eleganten Glaskasten. Der Preis ist 60 Rthlr. oder 105 fl. *Die Red.*

Ausgegeben am 27. Juli 1844.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LI. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über das Chinon;

von *F. Wöhler;*

(Auszug aus dem II. Bd. der Abhandl. der königl. Societät der Wissenschaft zu Göttingen).

Die Thatsachen, die ich im Folgenden mittheilen will und wovon ich bereits im XLV. Bde. dieser Ann. p. 354 eine kurze Anzeige gemacht habe, sind ursprünglich aus einer Untersuchung der Destillationsproducte der Chinasäure hervorgegangen. Pelletier und Caventou waren die einzigen, welche sich vorher mit diesem letzteren Gegenstande beschäftigt hatten *); sie erhielten bei der trocknen Destillation der Chinasäure einen krystallisirten, sauren Körper, der den Namen Brenzchinasäure bekam, der aber nur sehr unvollständig von ihnen untersucht wurde. Das nähere Studium desselben führte mich auf die Entdeckung von sehr merkwürdigen Verwandlungs-Verhältnissen und von Körpern, die zu dem vor 6 Jahren von Woskresensky entdeckten Chinon **) in so naher Beziehung stehen, dafs es natürlich und

*) Annal. de Chim. et de Phys. 15 p. 341.

**) Diese Annal. 27 p. 268. Der von W. für diesen Körper vorgeschlagene Name *Chinoyl* kann nicht beibehalten werden, da man mit der Endigung yl ein organisches Radical zu bezeichnen pflegt, was das Chinon nicht ist. Ich gebe daher dem letzteren Namen den Vorzug.

nothwendig war, auch dieses in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen. Im Verfolge derselben ist es zu ihrem eigentlichen Mittelpunkt geworden.

1. *Destillationsproducte der Chinasäure.* Erhitzt man krystallisirte Chinasäure in einer Retorte, so schmilzt sie und fängt bei ungefähr 280° an gelb und braun zu werden, unter beständigem Kochen, herrührend theils von Wasser, theils von der Entwickelung eines blafsblau brennenden Gases. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erscheint im Halse der Retorte ein gelbliches Sublimat, welches aus einer Verwebung von ziemlich langen, durchsichtigen Prismen besteht, die allmälig wieder schmelzen und in öligen Streifen als Liquidum überdestilliren, das in der Vorlage zu einer blafsgelben, undurchsichtigen, körnigen, sehr leicht schmelzbaren Masse erstarrt. Der Rückstand in der Retorte wird zuletzt braunschwarz und bläht sich so stark auf, dafs die Operation nicht ganz bis zu Ende getrieben werden kann.

Das so erhaltene Destillat ist ein Gemenge von mehreren Körpern; es enthält, aufser einer nicht näher untersuchten theerartigen Substanz, *Benzoësäure*, *Carbolsäure*, *salicylige Säure*, *Benzol* und als Hauptbestandtheil einen neuen, krystallisirenden Körper, den ich unter dem Namen *farbloses Hydrochinon* weiter unten näher beschreiben werde.

Die Trennung dieser Stoffe wurde auf folgende Weise bewirkt: Das Destillat wurde mit Hülfe von Wärme in wenigem Wasser gelöst, wobei sich ein riechender, dunkelbrauner Theer abschied, der abfiltrirt wurde. Beim Erkalten setzte sich aus der Lösung eine krystallinische, undurchsichtige Substanz in Menge ab, die abfiltrirt, ausgeprefst und durch wiederholtes Umkrystallisiren in farblosen, dünnen Blättchen und Nadeln krystallisirt erhalten wurde. Es war *Benzoësäure*, wie noch zum Ueberflufs durch die Analyse bestätigt wurde.

Die von der Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit roch stark

empyreumatisch und schmeckte süfs. Sie wurde der Destillation unterworfen, so lange als noch ein Oel überging und das Destillat noch sauer reagirte und brennend süfslich schmeckte. Das übergegangene Oel war gelb und schwerer als Wasser. Das ganze Destillat wurde mit Kalilauge versetzt, worin sich das Oel fast ganz löste, und die ganze Flüssigkeit abermals der *Destillation* unterworfen, bis das Wasser nicht mehr milchig überging. Das Destillat war nun neutral; das darin enthaltene Oel hatte alle Eigenschaften vom *Benzol*.

Die zurückgebliebene Kalilösung war braun. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, wobei sie milchig wurde, und so lange destillirt, als noch ein mit Oel beladenes milchiges Wasser überging. Dieses Wasser reagirte stark sauer, schmeckte süfslich brennend und roch wie Carbolsäure und zugleich deutlich bittermandelartig. Es enthielt in der That *Carbolsäure*, vermischt mit einer kleinen Menge *salicyliger Säure*. Durch Erwärmen löste sich die in Oelform abgeschiedene Portion dieser Säuren wieder klar auf. Diese Auflösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein sehr dicker, geronnener, blafs gelblicher Niederschlag entstand, der beim Trocknen nach Carbolsäure zu riechen anfing. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab nun auf Zusatz von Ammoniak abermals einen starken, schweren, aber *ganz* weifsen Niederschlag, der beim Trocknen stark nach Carbolsäure roch. Er war, wie die Analyse zeigte, basisches carbolsaures Bleioxyd. Der erste Bleiniederschlag dagegen mufste salicyligsaures Bleioxyd enthalten, wie aus seiner Analyse, seiner gelben Farbe und dem mehr bittermandelartigen Geruch der daraus abgeschiedenen Säure offenbar hervorzugehen schien. Mit Eisenchlorid gab sie eine schön schwarzblaue Färbung. Das weifse Bleisalz dagegen bildete mit Schwefelsäure eine purpurrothe, bald smaragdgrün werdende Masse, und die mit verdünnter Schwefelsäure daraus abgeschiedene Carbolsäure hatte vollkom-

men den dieser Säure eigenen, castoreumartigen Geruch, sie färbte ein mit Salzsäure benetztes Tannenholz sehr schön blau, mit Chromsäure wurde sie schwarz, und sowohl beim raschen Verdunsten ihrer Aetherlösung, als auch bei Behandlung mit Chlorcalcium konnte sie in farblosen Prismen krystallisirt erhalten werden.

Die braune Flüssigkeit, aus der ursprünglich diese öligen Säuren abdestillirt worden waren, gab bei weiterer Concentration noch mehr Benzoësäure in braunen Krystallwarzen. Die letzte Mutterlauge davon wurde beim Vermischen mit Wasser milchig und setzte eine braune, schmierige, empyreumatische Substanz ab, die abfiltrirt wurde. Nun gab die Lösung nach abermaligem Verdunsten eine beträchtliche Menge eines in langen Prismen krystallisirenden Körpers, der durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Diefs war das *farblose Hydrochinon.* Bevor ich es näher beschreibe, ist es nothwendig, von der Zusammensetzung des Chinons zu reden.

2. *Chinon.* Für das Gelingen seiner Darstellung müssen die von Woskresensky vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisse von Chinasäure, Braunstein und Schwefelsäure genau beobachtet werden. Die Masse darf keine dünne Consistenz haben, sie steigt sonst unvermeidlich über. Mehr als 100 Grm. Chinasäure oder deren Kalksalz auf ein Mal zu nehmen, ist nicht rathsam, weil sich die Masse sonst zu stark erhitzt und trotz der besten Abkühlung viel Chinon von dem starken, heifsen Kohlensäurestrom fortgeführt wird. Die Bereitung gelang auch ganz gut mit einem aus einer Chininfabrik erhaltenen syrupförmigen, chinasauren Kalk, aus dem auf keine Weise weder das Salz noch die Säure krystallisirt zu erhalten war. Man nimmt am besten einen sehr geräumigen Kolben in Verbindung mit einem weiten, 6 bis 8 Fufs langen Glasrohr, an dessen unteres Ende ein Glaskolben angelegt wird. Dieser und das Rohr müssen möglichst gut abgekühlt erhalten werden. Sobald durch einige untergelegte

Kohlen die Reaction einzutreten anfängt, nimmt man das Feuer sogleich wieder weg, weil nun die Masse sich hinreichend von selbst erhitzt. Das Chinon setzt sich grofsentheils im Rohr in sehr schönen, gelben Krystallnadeln ab. In die Vorlage geht eine gesättigte Lösung desselben über, stark sauer von Ameisensäure. Mit dieser Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohr heraus, bringt sie auf ein Filtrum, läfst noch einige Mal kaltes Wasser hindurchlaufen, prefst die Masse und läfst sie über Chlorcalcium unter einer Glocke trocknen.

In Betreff der allgemeinen Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers habe ich Woskresensky's Angaben darüber nichts Wesentliches hinzuzufügen. Es giebt wohl wenige Stoffe, die eine so grofse Krystallisationsfähigkeit haben, wie dieser. Bei der Sublimation erhält man selbst mit kleinen Mengen zolllange Krystalle. Nach dem Schmelzen erstarrt es sehr krystallinisch. In siedendem Wasser ist es mit gelbrother Farbe in Menge löslich und krystallisirt dann beim Erkalten in langen, aber weniger durchsichtigen Prismen, die auch etwas dunkler und weniger schön gelb sind, als die durch Sublimation gebildeten. Diefs beruht wahrscheinlich auf einer Veränderung, welche es allmälig in Auflösung erleidet, wobei diese immer dunkler wird und zuletzt eine schwarzbraune, huminartige Substanz absetzt. Seine Auflösung färbt die Haut unabwaschbar braun. Es ist so flüchtig, dafs es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Seite des Gefäfses zur andern sublimirt. Sein starker, Nase und Augen reitzender Geruch hinterläfst noch lange eine ähnliche Wirkung wie Jod oder Chlor.

Aus drei sehr gut übereinstimmenden Analysen berechnet Woskresensky die relative Atomzusammensetzung des Chinons zu C_3 H O, und nach späteren Untersuchungen *) scheint er als

---

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. 18 p. 419.

den Ausdruck des absoluten Atomgewichts die Formel C_{12} H_4 O_4 anzunehmen. Allein der gefundene Kohlenstoffgehalt war bei allen Analysen gröfser, als der nach jener Formel berechnete. Dieser Umstand, so wie die mit dieser Formel weniger gut in Einklang zu bringende Zusammensetzung der folgenden Verbindungen, machte es mir wahrscheinlich, dafs für das Chinon eine andere Formel berechnet werden müsse. Zunächst machte ich selbst noch eine Analyse davon, und zwar, um die durch seine Flüchtigkeit möglicherweise entstehenden Fehler zu vermeiden, auf die Art, dafs 0,5155 Chinon, in einem kahnförmigen Platingefäfs geschmolzen, mit Hülfe von noch heifs eingefülltem Kupferoxyd in einem Strom von wasser- und kohlensäurefreiem Sauerstoffgas verbrannt wurden. Diese Methode schien mir auch für die Analyse der folgenden Körper die zweckmäfsigste zu seyn.

Die Resultate dieser Analyse stimmen mit den aus Woskresensky's Analysen berechneten Mittelzahlen (nach C = 75,12 umgerechnet) sehr nahe überein, gaben indessen noch 0,28 pCt. Kohlenstoff mehr. Sie entsprechen am besten der Formel C_{25} H_8 O_8, die, wie ich glaube, als der richtigere Ausdruck für die Zusammensetzung des Chinons angenommen werden mufs. Zur Uebersicht will ich die gefundenen und die berechneten Zahlen nebeneinander stellen:

	Woskres.		Wr.		C_{25} H_8 O_8.
Kohlenstoff	67,09	—	67,37	—	67,61
Wasserstoff	3,70	—	3,70	—	3,59
Sauerstoff	29,21	—	28,93	—	28,80.

3. *Farbloses Hydrochinon.* Dieser Körper ist, wie bereits erwähnt, das Hauptproduct von der trocknen Destillation der Chinasäure. Mit der gröfsten Leichtigkeit kann es aber auch aus Chinon hervorgebracht werden, wenn man diesem Wasserstoff zuführt.

Es entsteht, wenn man eine gesättigte Chinonlösung mit Jod-

wasserstoffsäure vermischt, wobei sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod sogleich braun färbt. Beim Verdunsten bleibt es in farblosen Krystallen zurück.

Es entsteht ferner, wenn man in eine Chinonlösung Tellurwasserstoffgas leitet, wobei sogleich reines Tellur als graue, schwammige Masse gefällt wird. Aus der abfiltrirten, farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das Hydrochinon.

Am besten bereitet man es, indem in eine warmgesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt seyn kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Nach dem Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dafs die schwefelsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Uebrigens kann man auch die Schwefelsäure durch fein geriebenen, kohlensauren Baryt wegnehmen. Man bringt die Krystalle auf ein Filtrum, läfst sie auf Löschpapier trocknen und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Trocknes, schwefligsaures Gas ist ohne Wirkung auf Chinon.

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmäfsigen, sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche; es ist ohne Geruch, es schmeckt süfslich, reagirt nicht sauer, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und bedeutend mehr in der Wärme. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. In einem Rohr erhitzt, zieht es sich an den Wänden hinauf, aber zwischen zwei Schaalen geschmolzen, sublimirt es sich in glänzenden Krystallblättern ganz wie Benzoësäure. Plötzlich über seinen Verflüchtigungspunkt erhitzt, zersetzt es sich partiell in Chinon und in grünes Hydrochinon.

Mit Ammoniak färbt sich seine Lösung sogleich von der Oberfläche an braunroth. Beim Verdunsten bleibt eine braune, huminähnliche Masse, die ich nicht untersucht habe. Essigsaures Bleioxyd wird von der Hydrochinonlösung nicht gefällt; mischt man aber allmälig verdünntes Ammoniak hinzu, so entsteht ein

sehr voluminöser, blafsgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit sehr zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes, schweres Pulver verwandelt. Es besteht nicht aus Krystallen, sondern aus mikroskopischen, durchscheinenden Kügelchen. Es war nicht ohne Veränderung zu erhalten; beim Trocknen wurde es tief braun und roch nach Chinon. Bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure hinterliefs es eine huminähnliche Substanz. Mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen, bedeckte es sich mit Krystallblättchen von reducirtem Silber, ein Umstand, der zu beweisen scheint, dafs es noch einen Antheil unverändertes Hydrochinon enthielt.

Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinonlösung sogleich tief safrangelb. Beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Zusammensetzung:

	I *)		II.		berechnet nach C_{25} H_{12} O_8
Kohlenstoff	65,80	—	66,02	—	66,41
Wasserstoff	5,55	—	5,51	—	5,30
Sauerstoff	28,65	—	28,47	—	28,29.

Dieser Körper ist also Chinon plus 4 Aeq. Wasserstoff.

4. *Grünes Hydrochinon.* Diese schöne Substanz entsteht, wenn man dem vorhergehenden Wasserstoff entzieht oder wenn man dem Chinon auf die unten anzugebende Weise Wasserstoff im Ausscheidungszustand zuführt. In allen Fällen, wo das grüne entsteht, scheidet es sich krystallisirt ab, indem sich die Flüssigkeit vorübergehend schwarzroth färbt und dann auf ein Mal mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen erfüllt, die selbst bei kleinen Mengen nicht selten zolllang werden.

---

*) Die mit * bezeichneten Analysen sind von Hrn. Schnedermann.

Sind die auf einander wirkenden Flüssigkeiten zu verdünnt, so scheidet es sich nicht ab, es zersetzt sich dann und man bemerkt den Geruch des Chinons. Man filtrirt die Krystallmasse ab, wäscht sie aus und läfst sie über Schwefelsäure oder auch an der Luft trocknen. Ich habe folgende Arten seiner Bildung beobachtet:

Aus dem farblosen Hydrochinon entsteht es am leichtesten und sichersten, wenn man seine Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Es entsteht ferner, wenn man in diese Lösung Chlorgas leitet oder sie mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder chromsaurem Kali vermischt. Aus dem Silbersalz wird dabei das Silber metallisch gefällt, aus dem chromsauren Salz grünes Chromoxyd abgeschieden. Es entsteht sogar, wenn man mit jener Lösung Platinschwamm oder Thierkohle benetzt und der Luft aussetzt.

Aus dem Chinon erhält man es, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, die man, zur Bildung von gröfseren Krystallen, auf ein Mal, jedoch nur in solcher Menge zusetzen mufs, dafs noch etwas Chinon unverändert bleibt, weil sonst die Wirkung weiter geht bis zur Bildung des farblosen Hydrochinons. Die ameisensäurehaltige Chinonlösung, die man bei der Bereitung des Chinons erhält, verwendet man sehr zweckmäfsig zu dieser Darstellung des grünen Hydrochinons; das farblose ist damit weniger leicht rein zu bekommen.

Es bildet sich ferner, wenn man die Chinonlösung allmälig mit Zinnchlorür vermischt, oder wenn man Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul hineinlegt, oder wenn man, nachdem man sie mit Schwefelsäure sauer und leitend gemacht hat, Zink hineinstellt oder den galvanischen Strom hindurchleitet.

Die merkwürdigste Bildungsweise des grünen Hydrochinons ist die durch wechselseitige Einwirkung des farblosen und des Chinons. Vermischt man ihre Lösungen mit einander, so vereinigen sich beide Körper augenblicklich zu den grünen Kry-

stallen, ohne Bildung eines anderen Products. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan umgewandelt wird.

Das grüne Hydrochinon ist einer der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Am ähnlichsten ist es hierin dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern. Die Krystalle sind meist sehr dünn, aber oft sehr lang. Bei starker Vergröfserung zeigen sich die feineren mit einer rothbraunen Farbe durchsichtig. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Es ist leicht schmelzbar zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dabei partiell in grünen Blättchen, zum Theil aber zersetzt es sich und entwickelt Chinon, welches sich in seinen gelben Krystallen sublimirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heifsem in bedeutender Menge und mit braunrother Farbe; beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Kocht man aber diese Lösung, so wird es ganz zersetzt, es destillirt Chinon über und es bleibt eine dunkel rothbraune Flüssigkeit zurück, die als Hauptbestandtheil farbloses Hydrochinon enthält. Zugleich enthält sie aber noch, ohne Zweifel als secundäres Zersetzungsproduct, eine braune, theerartige Substanz, die sich theils beim Erkalten, theils beim Vermischen mit Wasser abscheidet und die mit derjenigen identisch zu seyn scheint, die man in dem rohen Destillationsproduct von der Chinasäure findet. — In Alkohol und in Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es mit seinem grünen Metallglanz unverändert und krystallinisch zurück, was besonders auf weifsem Porzellan eine sehr auffallende und schöne Erscheinung darbietet.

In Ammoniak löst es sich mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft sogleich in eine dunkel rothbraune überzugehen anfängt. Beim Verdunsten bleibt dann eine braune, ganz amorphe Masse.

Seine Alkohollösung wird nicht durch essigsaures Blei gefällt. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein lebhaft grüngelber Niederschlag, der aber rasch schmutzig grau wird. Von Silbersalz wird die Lösung nicht gefällt, aber bei Zusatz von Ammoniak wird sogleich das Silber reducirt.

Von schwefliger Säure wird das grüne Hydrochinon leicht aufgelöst und in farbloses verwandet. Dieselbe Verwandlung erleidet es unter allen den Umständen, unter denen aus dem Chinon das farblose Hydrochinon gebildet werden kann. Nur Jod- und Tellurwasserstoff machen hiervon eine Ausnahme, die das Chinon unmittelbar in farbloses Hydrochinon überführen.

Die Analysen dieses Körpers haben folgende Zusammensetzung gegeben:

	I *).		II.		berechnet nach $C_{25}\ H_{10}\ O_8$
Kohlenstoff	66,20	—	66,32	—	67,00
Wasserstoff	4,62	—	4,64	—	4,45
Sauerstoff	29,18	—	29,04	—	28,55.

Wiewohl der gefundene Kohlenstoffgehalt nicht ganz gut stimmt, so geht doch aus dem ganzen Verhalten und der Bildungsweise dieses Körpers wohl mit Sicherheit hervor, dafs seine Zusammensetzung durch die obige Formel ausgedrückt werden mufs. 11 Aeq. Wasserstoff würden 4,87 pCt. ausmachen. Er ist also Chinon plus 2 Aeq. Wasserstoff. Es ist klar, dafs man ihn auch als eine Verbindung von Chinon mit farblosem Hydrochinon = $C_{50}\ H_{20}\ O_{16}$, betrachten könnte.

5. *Chlorhydrochinon.* Chinon, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wird sogleich grünlich schwarz und löst sich dann auf zu einer anfangs röthlich braunen, nachher farblos werdenden Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei kein Gas und der Geruch des Chinons verschwindet. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bleibt eine farblose, strahlig krystallinische Masse zurück. Diese ist das Chlorhydrochinon. Es bildet

sich auch mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Es ist schwer, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten, gewöhnlich bekommt es einen Stich ins Braune, denn schon während des Abdampfens pflegt sich die Flüssigkeit bräunlich zu färben.

Das Chlorhydrochinon bildet farblose, strahlig vereinigte Prismen, es riecht schwach, eigenthümlich, und schmeckt süfslich und zugleich brennend. Es ist sehr leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. Etwas weiter erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt sich in farblosen, glänzenden Blättern, jedoch stets unter partieller Zersetzung und Verkohlung, selbst in einem Strom von Kohlensäuregas. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem so leicht, dafs es schon in seinem Gase zerfliefst. Seine Lösung in Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, reducirt sogleich metallisches Silber, welches sich theils als Spiegel, theils in Krystallflittern abscheidet; zugleich bemerkt man den Geruch des Chinons. Mit Eisenchlorid färbt sich seine Lösung dunkelbraunroth, wird dann milchig und setzt dunkelbraunrothe Oeltropfen ab, die sich nach kurzer Zeit in schwarzgrüne Krystallprismen verwandeln. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefblauer Farbe, die jedoch sogleich in grün, gelb und zuletzt in braunroth übergeht.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Zusammensetzung:

	I *).		II.		berechnet nach: $C_{25}H_{10}O_8Cl_2$
Kohlenstoff	50,42	—	50,21	—	50,92
Wasserstoff	3,60	—	3,61	—	3,38
Chlor	23,82	—	24,31	—	24,00
Sauerstoff	22,16	—	21,87	—	21,70.

Es ist also grünes Hydrochinon plus 2 Aeq. Chlor.

Ich habe bereits angeführt, dafs eine analoge Verbindung mit *Jod* nicht hervorgebracht werden kann. *Cyanwasserstoffsäure* und *Bittermandelöl* sind ohne Wirkung auf Chinon.

6. *Sulfohydrochinon.* Mit diesem allgemeinen Namen will ich zwei Körper bezeichnen, deren Bildungsweise deutlich zeigt, dafs sie auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu den vorhergehenden in einer sehr einfachen Beziehung stehen, die aber so leicht in einander übergehen, dafs es mir nicht gelang, sie völlig unvermengt und unverändert zu erhalten. Diefs halte ich für den Grund der schlechten Uebereinstimmung der Analysen mit der berechneten wahrscheinlichen Zusammensetzung dieser Körper.

Braunes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man in eine gesättigte Lösung von Chinon in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch die ersten Blasen färbt sich die Flüssigkeit roth, dann entsteht eine bräunliche Trübung, die bald bis zum starken, flockigen, rein braunen Niederschlag zunimmt. Man filtrirt ihn sogleich ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Durch weitere Einwirkung des Gases würde er in die folgende Verbindung überzugehen anfangen. — Trocknes Chinon wird durch trocknes Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Es ist eine dunkelbraune, pulverige, ganz amorphe Substanz, ohne Geschmack und Geruch. Es ist sehr leicht schmelzbar, es verbrennt unter Bildung von schwefliger Säure. In Alkohol ist es sehr leicht löslich mit einer tief gelbrothen Farbe; beim Verdunsten bleibt es amorph, glänzend und durchscheinend zurück.

Der Schwefelgehalt in diesen Körpern wurde durch Erhitzen derselben mit einem Gemenge von Kalk und Salpeter bestimmt. Die Anwendung von Kalk hat vor der von kohlensaurem Natron den Vorzug, dafs die Masse nur zusammensintert, nicht schmilzt, und daher weniger Neigung zum Explodiren hat. Die Substanz wurde zuerst mit ihrem etwa zwölffachen Gewicht reinem gebrannten Marmor, und diese Masse alsdann mit ungefähr $^1/_4$ ihres Gewichts Salpeter sehr innig vermischt, in einen Platintiegel geschüttet, noch mit einer Lage Kalkpulver bedeckt und

über der Spirituslampe allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde sie in eine gröfsere Masse Wasser geschüttet, allmälig Salpetersäure zugemischt, bis sie klar aufgelöst war, die Lösung von den kleinen Quarzkrystallen, die der cararische Marmor zu enthalten pflegt, klar abgegossen und siedendheifs durch Barytsalz gefällt. Der so gefällte schwefelsaure Baryt mufs bekanntlich sehr lange mit siedendem Wasser ausgewaschen werden.

Die Analyse III. geschah mit einer Substanz, die aus Chinon und dem gelben Schwefelkörper bereitet war, zuletzt in Sauerstoffgas.

	I.		II.		III.		Berechnet nach $C_{25}H_{11}O_7S_4$
Kohlenstoff	53,08	—	52,55	—	54,37	—	53,35
Wasserstoff	3,39	—	4,05	—	3,32	—	3,98
Schwefel	21,12						22,86
Sauerstoff	22,41						19,90.

Ist diese Zusammensetzung die richtige, so entsteht dieser Körper dadurch, dafs zu 1 Aeq. Chinon 4 Aeq. Schwefelwasserstoff hinzutreten und 1 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Sauerstoff als Wasser ausgeschieden werden. Er ist so zusammengesetzt, als wäre er eine Verbindung von 3 Aeq. Schwefelwasserstoff mit einem Chinon, worin $^1/_8$ des Sauerstoffs durch Schwefel vertreten ist, $= C_{25}H_8O_7S + 3HS$.

Gelbes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man das braune in Wasser suspendirt, dieses bis etwa 60° erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Es verwandelt sich dann rasch in ein unbestimmt blafsgelbliches Pulver, indem die ganze Flüssigkeit das Ansehen von Schwefelmilch annimmt. Eine partielle Verwandlung beginnt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher es so schwer ist, die braune Schwefelverbindung frei von der gelben zu erhalten. Leitet man das Gas in eine fast siedende Chinonlösung, so tritt im ersten Augenblick eine braune

Trübung ein, die dann rasch in die gelblichweifse übergeht, während sich zugleich ein Theil der hellen Schwefelverbindung in Gestalt einer bräunlichen, halbgeschmolzenen, klebenden Masse absetzt.

Diese milchige Flüssigkeit läfst sich nicht filtriren, sie läuft milchig hindurch. Unter starker Vergröfserung sieht man, dafs der gefällte Körper aus Kügelchen besteht, die in ungewöhnlich hohem Grade die sogenannte Molecularbewegung zeigen. Mischt man aber zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure, so gerinnt sie gleichsam und läfst sich nun vollkommen klar filtriren, die Molecularbewegung hat nun ganz aufgehört und man sieht, dafs die kleinen Theilchen sich nun gruppenweise an einander gelegt haben. Es sieht also fast aus, als ob der Zustand von Bewegung die Ursache seyn könne, warum die kleinsten Theilchen gewisser Substanzen durch die Poren von Papier dringen.

Die so dargestellte Schwefelverbindung ist nach dem Trocknen ein unbestimmt gelbliches Pulver, das an der Luft gewöhnlich einen Stich ins Graugrüne annimmt. Sie ist bei ungefähr 100° schmelzbar, und erstarrt zu einer braunen, amorphen Masse. Beim Verbrennen riecht sie nach schwefliger Säure. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist sie ohne Rückstand mit röthlichgelber Farbe löslich; beim Verdunsten bleibt sie amorph zurück. Auch in Wasser ist sie löslich; beim Erkalten trübt sich diese Lösung milchig, indem sich der gröfste Theil der Verbindung wieder abscheidet. Beim Verdunsten dieser Lösung erleidet sie aber bald eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünlicher, schwefelhaltiger Körper ab und man bekommt zuletzt farbloses Hydrochinon.

Aufgelöst in Wasser ist dieser Körper ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich mit einer Chinonlösung in das braune Sulfohydrochinon zu verwandeln, welches sich beim Vermischen der beiden Auflösungen in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags von rein brauner Farbe abscheidet.

Das gelbe Sulfohydrochinon wird auch gebildet, wenn man Chinon mit gesättigtem farblosen Ammonium-Sulfhydrat übergiefst, womit es sich, unter Erhitzung, in eine gelbe Masse verwandelt, die sich in ausgekochtem heifsem Wasser mit tief rothgelber Farbe auflöst. Aus dieser Auflösung wird es durch Salzsäure als gelblichweifser, flockiger Niederschlag gefällt. Es entsteht ferner, wenn man in grünes Hydrochinon, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Analysen dieses Körpers, angestellt mit Substanz von verschiedener Bereitung, gaben folgende Zusammensetzung:

	I *).		II.		berechnet nach $C_{25}H_{12}O_7S_5$
Kohlenstoff	49,18	—	49,85	—	50,30
Wasserstoff	4,37	—	3,60	—	4,01
Schwefel	28,09	—	25,52	—	26,94
Sauerstoff	18,36	—	21,03	—	18,75.

Die Annahme dieser Formel gründet sich auf die Bildungsweise dieses Körpers aus dem braunen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme, wobei der letztere die Elemente von noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff aufnehmen würde. Auch ist mit keiner anderen Formel die Bildung des braunen Körpers aus dem gelben und Chinon in Einklang zu bringen. Es vereinigen sich hierbei die Elemente von 4 Aeq. des gelben Körpers mit denen von 1 Aeq. Chinon und bilden unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser, 5 Aeq. der braunen Verbindung. Die gelbe kann also betrachtet werden als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelwasserstoff mit dem Chinon, worin $^1/_8$ Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, $= C_{25}\ H_8\ O_7\ S + 4\ HS$.

7. *Chlorsulfochinon.* Es giebt zwei Verbindungen dieser Art, die aufser den Elementen des Chinons, noch Schwefel und Chlor enthalten. Die eine ist braun, die andere orangeroth.

Das *braune* Chlorsulfochinon entsteht als brauner, flockiger Niederschlag, wenn man die Auflösung des gelben Sulfohydro-

chinons oder die Flüssigkeit, die nach seiner Fällung durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt, mit Eisenchlorid vermischt, oder wenn man bis zu einem gewissen Grade Chlorgas hineinleitet. Nach dem Trocknen ist es ein hellbraunes Pulver, leicht schmelzbar und mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt. Eine Schwefelbestimmung gab 20,0 pC. Schwefel.

Das *orangerothe* Chlorsulfochinon sieht ganz wie gefälltes Schwefelantimon aus. Es entsteht aus dem vorigen, wenn man Chlorgas im Ueberschufs in die Flüssigkeit hineinleitet, wobei sich die braune Farbe des Niederschlags allmälig in eine orangerothe umändert, ohne dafs es nachher durch überschüssiges Chlor eine weitere Veränderung erleidet. In Wasser ist es mit bräunlichgelber Farbe etwas löslich, die Lösung reagirt sauer, ohne Schwefelsäure zu enthalten. In Alkohol löst es sich mit gelber Farbe und bleibt amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich, unter Entwickelung eines starken Geruchs der an den gewisser organischer Chlorverbindungen erinnert.

Der Chlor- und der Schwefelgehalt in dieser Verbindung wurden durch Glühen derselben mit Kalk und Salpeter bestimmt, indem, nach Ausfällung des Chlors durch Silbersalz, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefällt wurde. Es wurde dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

			berechnet nach $C_{25}H_6O_8S_4Cl$.
Kohlenstoff	47,26	—	46,94
Wasserstoff	1,83	—	1,87
Schwefel	18,28	—	20,11
Chlor	8,92	—	11,06
Sauerstoff	23,71	—	22,02.

Schwefel- und Chlorgehalt stimmen freilich sehr schlecht mit dieser Formel; es kann diefs aber in einem bei der Analyse statt gehabten Verlust seinen Grund haben, denn die Masse ver-

brannte zu rasch, weil zu wenig Kalk genommen war. Indessen sieht man deutlich, dafs die Verbindung nach dieser oder einer ähnlichen Formel zusammengesetzt seyn mufs. Ihre Bildung ist dann leicht erklärbar, wenn man berücksichtigt, dafs sich dabei, wie der Versuch zeigte, etwas Schwefelsäure bildet.

Ich habe bereits angeführt, dafs *Tellurwasserstoffgas* mit Chinon keine ähnliche Verbindungen hervorbringt, sondern dafs es dasselbe, unter Abscheidung von Tellur, in farbloses Hydrochinon verwandelt. *Phosphor*- und *Arsenikwasserstoffgas* sind ohne alle Wirkung auf Chinon.

Zur Uebersicht der Zusammensetzung der in dem Vorhergehenden abgehandelten Gruppe von Körpern will ich zum Schlufs ihre Formeln unter einander aufstellen und auch das von Woskresensky entdeckte ebenfalls in diese Reihe gehörende *Chlorchinon* *) mit aufnehmen.

Chinon	$C_{25}\ H_8\ O_8$
Grünes Hydrochinon .	$C_{25}\ H_{10}\ O_8$
Farbloses Hydrochinon .	$C_{25}\ H_{12}\ O_8$
Chlorhydrochinon . .	$C_{25}\ H_{10}\ O_8\ Cl_2$
Chlorchinon . . .	$C_{25}\ H_2\ O_8\ Cl_6$
Braunes Sulfohydrochinon	$C_{25}\ H_{11}\ O_7\ S_4$
Gelbes Sulfohydrochinon .	$C_{25}\ H_{12}\ O_7\ S_5$
Braunes Chlorsulfochinon .	$C_{25}\ H_8\ O_8\ S_4\ Cl$
Orangerothes Chlorsulfochinon	$C_{25}\ H_6\ O_8\ S_4\ Cl$

Auf die Namen, die ich gebraucht habe, lege ich wenig Werth, ich sehe sie nur als provisorische an, denn ich glaube nicht, dafs man das grüne und das farblose Hydrochinon als

*) Journ. für pract. Chemie Bd. 18. pag. 419. Nach seiner Analyse giebt W. dafür die Formel $C_{12}\ H_2\ O_4\ Cl_6$; allein eben so gut stimmt damit die obige Formel. Was die Analyse, nach C = 75,12 berechnet, an Kohlenstoff zu wenig gibt, hat gewifs auch hier in einer nicht ganz vollständigen Verbrennung dieser nicht leicht verbrennbaren Körper seinen Grund.

Wasserstoffverbindungen, als Hydreta vom Chinon betrachten darf, so sehr auch die Art, wie sie sich bilden und wie sie in einander verwandelt werden, für eine solche Vorstellung sprechen mag. Gewifs ist es, dafs in allen drei Körpern das relative Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff unverrückt bleibt und nur das des Wasserstoffs sich ändert, von dem 2 oder 4 Aequivalente hinzugefügt oder herausgenommen werden können. Aber dieser hinzukommende Wasserstoff fügt sich dem übrigen in derselben Bedeutung hinzu, die dieser hat, er tritt zu diesem in dieselbe Atomgruppirung, es ist ein jeder dieser Körper eine Verbindung seiner Art, sie sind nicht ungleiche Wasserstoffverbindungsstufen von einem und demselben zusammengesetzten Körper. Oder, um mich einer anderen Ausdrucksweise zu bedienen, Chinon und die beiden Hydrochinone sind die Oxyde von drei verschiedenen Radicalen, Chinon $= C_{25}\ H_8 + 8\ O$, grünes Hydrochinon $= C_{25}\ H_{10} + 8\ O$, farbloses Hydrochinon $= C_{25}\ H_{12} + 8\ O$.

Zersetzung der Knochenerde durch kohlensaure Alkalien.

(Aus einem Schreiben des Prof. Wackenroder an J. L.)

Das Vorkommen des phosphorsauren Kalks in den Pflanzenaschen hat mich veranlafst, neuerdings einige Versuche über die Zersetzbarkeit der Knochenerde durch kohlensaures Kali anzustellen. Obgleich die Resultate dieser Versuche meine früheren Untersuchungen über phosphorsauren Kalk vollkommen bestätigen, so könnten dieselben doch einiges Interesse für Sie haben,

indem ich jetzt hauptsächlich die Verbindungen berücksichtigte, in welchen die Phosphorsäure in den Pflanzenaschen vorkommt.

Dafs die Knochenerde keinen zweibasischen oder b phosphorsauren Kalk enthalten könne, wird einem Jeden a priori einleuchten; und dennoch findet sich das Gegentheil in einem kürzlich erschienenen Werke über pharmaceutische Chemie angegeben. Man kann sich über diesen Gegenstand sehr leicht instruiren, wenn man Knochenerde, sowohl frischgebrannte, als auch das cornu cervi ust. alb. praep. des Handels in kalter, verdünnter Salpetersäure auflöst, die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd in hinreichender Menge versetzt und nun mit Ammoniak neutralisirt. Der rein eigelbe Niederschlag zeigt deutlich an, dafs in der sauren Flüssigkeit 3 Aq. + PO_5 enthalten war. Uebrigens ist die Nachweisung der dreibasischen oder c Phosphorsäure in Flüssigkeiten, welche freie Salpetersäure enthalten, mittelst des salpetersauren Silberoxydammoniaks wohl geeignet, Irrthümer zu veranlassen. Wird eine mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung des Höllensteins mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht keine Fällung, und durch abwechselndes Ansäuern und Neutralisiren derselben bemerkt man keinerlei Veränderung, nur wird es zuletzt schwierig, die Neutralisation vollständig zu machen. War der Lösung nur ganz wenig gemeines oder c phosphorsaures Natron hinzugefügt worden, so verringert sich bei öfterem Auflösen des Niederschlages und erneuertem Saturiren der Flüssigkeit die ursprünglich gelbe Farbe des dreibasischen phosphorsauren Silberoxyds in der Weise, dafs sie gelblichweifs erscheint, vornehmlich wenn der Niederschlag in ätzendem Ammoniak sich aufzulösen beginnt. Dadurch aber kann man verleitet werden, die Gegenwart von zweibasischer oder b Phosphorsäure vorauszusetzen, wie denn auch in der That eine ziemlich grofse Menge von gefälltem zweibasischem oder b phosphorsaurem Silberoxyd durch eine kleine Menge des eigelben Niederschlages verdeckt wird. Bringt man jene phos-

phorsäurehaltige Flüssigkeit zuletzt genau zur Neutralität, so entsteht bei einer gewissen Concentration beim Umrühren oder nach einiger Zeit ein krystallinischer, gelber Niederschlag, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Dieser Niederschlag kann wohl ein Doppelsalz seyn.

Der phosphorsaure Kalk, welcher bei Bereitung des phosphorsauren Natrons hinterbleibt, erleidet noch eine ziemlich starke Zersetzung, wenn derselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron gekocht wird. Die Knochenerde dagegen wird von der wässerigen Lösung dieser kohlensauren Alkalien nicht angegriffen, weder in der Siedhitze, noch bei längerer Digestion in der Kälte. Indessen lösen sich in den kohlensauren Alkalien Spuren des phosphorsauren Kalks auf.

Die Knochenerde erleidet aber eine nicht unbedeutende, jedoch immer nur partielle Zersetzung, wenn sie mit kohlensauren Alkalien *geglüht* wird. Dieses schon früher von mir bemerkte und in meiner »Anleitung« pag. 118 angeführte Verhalten der Knochenerde hat auf's neue meine Aufmerksamkeit erregt, indem es für die Beurtheilung der Bestandtheile oder Gemengtheile der Pflanzenaschen gewifs von Wichtigkeit ist. Beim Glühen von zwei Theilen reinen, kohlensauren Kalis mit einem Theile Knochenasche sintert das Gemenge entweder nur zusammen oder kommt bei starkem Feuer in den Flufs. Die geflossene Masse erscheint nach dem Erkalten auf dem Bruch dicht und blasig, auf der Oberfläche schuppig-krystallinisch, und es scheint fast, als wenn die Masse ein Doppelsalz sey. Aus dem *zusammengesinterten* Pulver zieht aufgegossenes, kaltes Wasser sogleich eine grofse Menge dreibasisches phosphorsaures Kali aus; denn in der angesäuerten Flüssigkeit bringt salpetersaures Siberoxydammoniak einen starken, eigelben Niederschlag hervor. Die *geschmolzene* Masse hingegen wird, auch nach dem Zerreiben, von kaltem Wasser nur erst nach längerer Zeit angegriffen und zerlegt. Heifses Wasser nimmt aber sogleich viel dreibasisches

phosphorsaures Kali daraus auf. Man könnte glauben, dafs in dem phosphorsauren Kalke der Knochen das Verhältnifs zwischen Basis und Säure dasselbe bliebe, während ein Theil der Phosphorsäure durch Kohlensäure ersetzt werde. Die blasige Beschaffenheit der geschmolzenen Masse zeigt aber die Entweichung von Kohlensäure an. Also mufs sich der phosphorsaure Kalk in den Knochen entweder in ein mehr basisches Salz, oder, wenn dasselbe ursprünglich $= 8\ CaO + 3\ PO_5$ ist, wenigstens in $3\ CaO + PO_5$ verwandeln.

Die Phosphorsäure bietet, wie mir scheint, immer noch mancherlei Sonderbarkeiten dar, welche sich nicht recht reimen lassen wollen mit der Ansicht, dafs sie eine dreibasische Säure sey und übrigens keine Veränderungen erleide durch Wärme und andere Einwirkungen. Merkwürdig ist es doch immer, dafs sich die Auflösung des pyrophosphorsauren oder b phosphorsauren Natrons nicht verändert, wenn man ätzendes Natron hinzufügt; beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali entsteht aber bekanntlich das dreibasische c phosphorsaure Natron. Wird das oben erwähnte *geschmolzene* Gemisch blofs mit kaltem Wasser behandelt, so bringt in der angesäuerten Flüssigkeit das salpetersaure Silberoxyd nebst Ammoniak einen nicht bedeutenden, gelblichweifsen Niederschlag hervor, während bei Anwendung von Siedhitze der Niederschlag sich genau so verhält, wie der mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron hervorgebrachte.

Asche von Pinus sylvestris.

(Aus demselben Schreiben).

Die Asche der entsamten Früchte von Pinus sylvestris, welche in einer Föhrensamendarre in der Nähe Hannovers entsteht, hatte schon vor längerer Zeit die Aufmerksamkeit meines Bruders auf sich gezogen und ist schon mehrfach in meinem Laboratorio, zuletzt vom Hrn. Raickoldt, unter meinen Augen recht sorgfältig analysirt worden. Der grofse Gehalt von Kali

in derselben erklärt sich aus dem Granitgehalte der Haidegegend Norddeutschlands. Natronsalze wurden durchaus nicht darin entdeckt, obwohl man dieselbe nach der Analyse des Tannenholzes von Berthier und von Hertwig *) darin vermuthen durfte. Die Anwendung des antimonsauren Kalis in der von mir beschriebenen Weise zur Entdeckung von Natron darf, wie ich glaube, bei der Untersuchung der Pflanzenaschen fernerhin nicht mehr fehlen. Alaunerde ist in der Pinusasche in ziemlicher Menge gefunden worden, so dafs ich nicht annehmen kann, sie rühre von dem Materiale des aus Eisenplatten zusammengefügten Ofens her, in welchem die entsamten Früchte zum Heizen der Darre verbrannt wurden. Die Untersuchung von Bohrspänen aus Stämmen der Pinus sylvestris vom Thüringer Walde gab bis jetzt keine ganz genügende Entscheidung über die Gegenwart von Alaunerde in der Asche, weil die phosphorsauren Salze die Erkennung kleiner Mengen von Alaunerde jederzeit sehr erschweren. Nur bei Benutzung gröfserer Mengen von Material kann man Irrthum vermeiden. Die bedeutende Menge von Phosphorsäure in der Pinusasche ist eine in vieler Hinsicht recht interessante Erscheinung.

Der wichtigste Punkt, bis jetzt, wie es scheint, ganz übersehen, ist jedoch die Zersetzbarkeit des phosphorsauren Kalks durch das kohlensaure Kali in der Asche. Wird nämlich die schon im Herbste des vorigen Jahres entstandene Asche mit kaltem Wasser übergossen, so wird selbst bei 24stündiger Einwirkung keine Spur von phosphorsauren Salzen ausgezogen. Beim Kochen des Wassers und selbst nur bei Erwärmung desselben, entsteht aber eine grofse Menge von dreibasischem phosphorsaurem Kali. Dieses kann vielleicht aus dem phosphorsauren Eisenoxyd der Asche gebildet seyn; es mufs aber auch der phosphorsaure Kalk Antheil daran haben. Auffallend war der

*) Diese Annal. Bd. XLVI S. 106.

Umstand, dafs nach erneuertem schwachem Durchglühen der Asche, zum Behufe einer vollständigen Analyse derselben, nunmehr schon von kaltem Wasser sehr viel dreibasisches phosphorsaures Kali ausgezogen wurde, gerade so wie aus der mit kohlensauren Kali geglühten Knochenerde. Wird die Asche mit heifsem Wasser ihrer löslichen Bestandtheile völlig beraubt, so findet sich ein nicht unbedeutender Theil der Phosphorsäure an Kali gebunden in der Flüssigkeit. Offenbar darf man aber diesen Antheil der Phosphorsäure nur als phosphorsauren Kalk, d. h. als *Knochenerde* unter den Bestandtheilen dieser kalkreichen Asche aufführen. — Ich hoffe schon in nächster Zeit eine vollständige Analyse dieser Asche mittheilen zu können. Mit gutem Grunde kann man, auch nach Ihrer Meinung, die eben so wichtigen, wie interessanten Untersuchungen der Pflanzenaschen, den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie beizählen.

Ueber die Zusammensetzung einiger Hydrate;

von *L. Schaffner.*

Ueber die Constitution der Hydrate herrscht bis jetzt noch manche Ungewifsheit, und von verschiedenen Chemikern wurden verschiedene Formeln angegeben. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Fresenius unternahm ich dahier im Giefsener Laboratorium die Untersuchung einiger derselben, und hatte mich während der ganzen Arbeits seines gütigen Raths zu erfreuen. Ehe ich die Resultate der Analysen anführe, schicke ich noch einige Bemerkungen voraus, in welchem Zustand die Substanzen zur Analyse verwendet wurden. Nachdem sie gut ausgewaschen waren, wurden sie mit wenigen Ausnahmen (die ich besonders anfüh-

ren werde) so lange in einem Wasserbade einer Temperatur von 100° ausgesetzt, bis sie an Gewicht nichts mehr verloren. Das Wasser bestimmte ich entweder durch directes Glühen aus dem Verlust, oder in sehr vielen Fällen indem ich es in einer Chlorcalciumröhre auffieng. Die Untersuchung umfafste folgende Körper.

Chrom.

Ein Hydrat des Chromoxyds kann bekanntlich auf verschiedene Weise erhalten werden, durch Fällen einer Chromoxyd-Auflösung mit Kali oder Ammoniak, oder durch Kochen der kalischen Lösung. Da diese auf verschiedene Art dargestellten Hydrate in der Farbe einige Abweichungen zeigten, so wurde jedes derselben der Analyse unterworfen.

1) Chromchlorür wurde mit überschüssiger Kalilauge vermischt, und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos war.

0,520 gaben 0,160 Wasser, entsprechend 30,76 pC.
0,410 — 0,125 — — 30,46 —

Woraus die Formel:

$$Cr_2\ O_3 + 4\ aq.$$

gefunden		berechnet
30,61 HO	—	30,62
69,39 $Cr_2\ O_3$	—	69,38.

2) Zu Chromchlorür wurde so viel Kali zugefügt, dafs sich der entstandene Niederschlag wieder löste, dann so lange Salzsäure hinzugefügt, bis das Chromoxydhydrat wieder gefällt wurde. Der Niederschlag hatte eine dunklere Farbe, als wie bei der Fällung mit Ammoniak:

0,447 gaben 0,158 Wasser oder 35,34 pC.
0,465 — 0,164 — — 35,27 —

Woraus die Formel:

$$Cr_2\ O_3 + 5\ aq.$$

gefunden		berechnet
35,31 H O	—	35,90
64,69 $Cr_2\,O_3$	—	64,10.

3) Fällt man ein Chromoxydsalz durch Ammoniak, so erhält man einen weit hellern Niederschlag wie bei Anwendung von Kali.

Bei 100° getrocknet gaben

0,553 — 0,197 Wasser oder 35,80 pC.
0,774 — 0,253 — — 35,93 —

Entspricht also ebenfalls der Formel:

$$Cr_2\ O_3 + 5\ aq.$$

gefunden		berechnet
35,87 H O.	—	35,90
64,13 $Cr_2\ O_3$	—	64,10.

Ein über Schwefelsäure getrocknetes, auf letztere Art dargestelltes Chromoxydhydrat gab nahe an 6 Aeq. Wasser, was also dieselbe Zusammensetzung hatte wie das von Schafgotsch analysirte.

Mangan.

Ein reines Oxydulhydrat darzustellen, das vollkommen frei von einer höhern Oxydationsstufe war, gelang mir nicht, wefswegen ich die Untersuchung desselben unterliefs.

Als ich den Oxydulniederschlag scharf auspresste, und ihn vor der Luft nicht völlig geschützt liegen liefs, hatte er sich nach einigen Wochen in ein schwarzes Pulver verwandelt, das Manganhyperoxydhydrat war.

0,676 verloren bei heftigem wiederholten Glühen in einem Platintiegel 0,132 wobei sie in Oxyduloxyd verwandelt wurden. Es bleibt also 0,544 $Mn_3\ O_4$. Diese brauchen 0,066 O um in Hyperoxyd verwandelt zu werden, es bleibt also 0,065 Wasser, oder in Procenten ausgedrückt 9,70 pC.

0,695 verloren bei gelindem Erhitzen 0,071 Wasser oder 10,21 pC.

Entspricht der Formel:

$$2\ Mn\ O_2 + aq.$$

gefunden		berechnet
9,80 H O	—	9,34
90,20 $Mn\ O_2$	—	90,66

Um ein reines Oxydhydrat zu erhalten, verfuhr ich auf folgende Weise. Eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul wurde mit überschüssiger Salmiaklösung vermischt, dann Ammoniak zugefügt, und einige Zeit der Luft ausgesetzt. Es bildete sich ein reichlicher, lederbrauner Niederschlag, welcher auch getrocknet diese Farbe behielt.

0,361 gaben bei gelindem Erhitzen 0,73 Wasser oder 20,22 pC.

0,435 gaben bei sehr heftigem, anhaltendem Glühen 0,103 Verlust. 100 Manganoxyd geben nun 3,4 pC. O ab, folglich 435 = 14,79; es bleibt also für Wasser 0,088, dieses ist berechnet 20,75 pC.

Daraus ergiebt sich die Formel

$$Mn_2\ O_3 + 2\ aq.$$

gefunden		berechnet
20,48 aq.	—	20,36
79,52 M_2O_3	—	79,64.

Durch Einleiten von Chlor in ein Manganoxydulsalz gelingt es nach meiner Ansicht nicht, sich eine reine Oxydlösung zu verschaffen. Uebergiefst man den durch Ammoniak aus dieser Lösung erhaltene Niederschlag auf dem Filter mit Chlorwasser, und setzt ihn der Luft aus, so wird er schwarz und wandelt sich in Hyperoxydhydrat um.

Fällt man schwefelsaures Manganoxydul mittelst unterchlorigsaurem Natron und kocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. Dieser wurde im Anfang mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser ausgewaschen. 0,603 verloren bei heftigem Glühen 0,092 um zu $Mn_3\ O_4$ zu werden. Diese erfordern 0,52, es bleibt also 0,039 Wasser oder in Procenten 6,46 pC.

Eine andere Portion wurde mittelst Wasserstoffgas in einer

Kugelröhre zu Oxydul reducirt. Das Oxydul stellte ein berggrünes Pulver dar. Es war jedoch nicht möglich, dieses ehe es sich wieder oxydirt hatte auf die Waage zu bringen, denn kaum aus der Atmosphäre von Wasserstoffgas entfernt, hatte es sich schon wieder mit einer Schicht Oxyd bedeckt. Nachdem ich das erhaltene Oxydul auf Hyperoxyd berechnet hatte, blieb mir für Wasser 5,92 pC. Es läfst sich aus diesen beiden Versuchen die Formel entwickeln:

$$3\ Mn\ O_2 + aq.$$

gefunden		berechnet
6,16 H O	—	6,38
93,84 $Mn\ O_2$	—	93,62.

Von Philipps, Winkelblech und Berthier wurde als Formel des auf diese Weise erhaltenen Hyperoxydhydrats $2\ Mn\ O_2$, H O angegeben. Es ist mir jedoch unbekannt, ob das Hydrat genau auf dieselbe Weise dargestellt wurde, wie das meinige, wenigstens scheint die Farbe schon eine Verschiedenheit darzubieten. Das von Winkelblech bestand aus einer rothbraunen, leicht zerreiblichen Masse, das von Berthier stellte ein dunkelbraunes, lockeres Pulver dar, während das meinige ein schwarzes, stark abfärbendes Pulver war.

Wismuth.

Das Wismuth scheint kein Hydrat zu bilden, wenigstens erhielt ich stets ein basisches Salz. Die Versuche, die ich damit anstellte, waren folgende.

Wismuth wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann die Lösung mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, und eine Zeit lang bis nahe zum Kochen erhitzt. Wismuth wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann mit Kali niedergeschlagen, der Niederschlag mit verdünnter Kalilauge digerirt und ausge-

süfst. Wendet man hier nicht sehr verdünnte Kalilauge an, so wird der nasse Niederschlag beim Erwärmen bis auf 90° gelb und es bleibt Wismuthoxyd zurück. Ist die Lauge dagegen sehr verdünnt, so bleibt stets ein basisches Salz zurück. Eben so wenig gelang mir die Darstellung eines Wismuthoxydhydrates, als ich Wismuth in so viel Salpetersäure auflöste, als gerade hinreichte, und in die Auflösung trocknes Ammoniakgas leitete.

Ich glaube, dafs das erhaltene basische Salz keine constante Zusammensetzung besitzt, sondern dafs es je nach der Concentration der Flüssigkeit und der angewendeten Kalilauge verschieden ist. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde analysirt und hatte bei 100° getrocknet diese procentische Zusammensetzung

92,21 Wismuthoxyd, 4,77 Salpetersäure und 3,32 Wasser

woraus sich nicht wohl eine Formel construiren läfst. Eben so wenig wie bei salpetersaurem Wismuthoxyd kann man, wie schon Stromeyer bemerkte, aus Chlorwismuth ein reines Hydrat darstellen.

Kadmium.

Löst man Kadmium in Salpetersäure auf, und fällt mit Kali, so erhält man, wie bekannt, einen weifsen Niederschlag. Dieser ist, wenn die Lösung concentrirt war, jedesmal ein basisches Salz. Wendet man jedoch eine verdünnte Lösung an, so erhält man reines Hydrat.

0,590 gaben 0,074 Wasser oder 12,54 pC.
0,520 — 0,067 — — 12,88 —

Diese Zahlen entsprichen also der Formel:

$$Cd\,O + aq.$$

	gefunden		berechnet
aq.	12,72	—	12,37
Cd O	87,28	—	87,63.

Als ich metallisches Kadmium in Königswasser auflöste, und die Auflösung mit Ammoniak versetzte, bekam ich im Anfang einen sehr schweren, körnigen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschufs von Ammoniak wieder löste. Die überstehende Flüssigkeit wurde noch von Kali reichlich gefällt. Dieser Niederschlag wurde der Analyse unterworfen, er bestand aus Kadmiumoxyd, Chlor und Wasser, nebst Spuren von Ammoniak. Das Kadmiumoxyd wurde bestimmt durch Fällen mit kohlensaurem Kali, Auswaschen und Glühen. Das Chlor wie immer als Chlorsilber. Seine procentische Zusammensetzung war 74,90 Cd O, 14,20 Cl., 10,90 H O.

Zinn.

Zinnoxydul. Wird Zinnchlorür mittelst Ammoniak gefällt, so erhält man kein Hydrat, sondern ein basisches Salz. Das Hydrat wird jedoch, wie schon Berzelius angiebt, rein erhalten, wenn Zinnchlorür mittelst kohlensaurem Kali gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet wird. Das Hydrat wurde bei meinem Versuche in einer Kugelröhre in einem langsamem Strome von Kohlensäure erhitzt.

0,650 verloren 0,042, also 6,46 pC.

Dieser Bestimmung entspricht also der Formel:

$$2\ Sn\ O + aq.$$

	gefunden		berechnet
aq.	6,46	—	6,30
Sn O	93,54	—	93,70.

Zinnoxyd. Löst man Zinn in Salpetersäure auf, so erhält man das bekannte Hydrat. Ich erhielt jedoch als Mittel von 5 übereinstimmenden Analysen keine 11 pC. Wasser, wie gewöhnlich angegeben wird, sondern nur 8 pC. Wird jedoch das bei 100° getrocknete Pulver einer Temperatur von 150° ausge-

setzt, so verliert es noch einen Theil seines Wassers und zwar nahe an 3 pC., so dafs das so getrocknete Oxydhydrat nur 5,12 pC. Wasser enthielt. Dieses würde nun der Formel entsprechen:

$$2\ Sn\ O_2 + aq.$$

gefunden		berechnet
5,20 H O	—	5,67
94,80 Sn O_2	—	94,33.

Selbst bei 200° jedoch läfst es den Rest seines Wassers nicht vollständig fahren.

Fällt man Zinnchlorid mit einem kohlensauren Alkali, so bekommt man einen gelatinösen Niederschlag, welcher bei dem Trocknen glasartig wird, und, wie Graham schon bemerkt hat, ein Aeq. Wasser enthält. Durch Fällung von Zinnchlorür mittelst Ammoniak erhielt ich auch nur basische Verbindungen.

Blei.

Die Frage, ob das Blei ein Hydrat bilde, ist schon so verschiedenartig beantwortet worden, dafs ich mich entschlofs, alle Fälle noch einmal durchzunehmen. Versetzt man salpetersaures Bleioxyd mit so viel Kali, dafs das Blei in Ueberschufs bleibt, so erhält man einen Niederschlag, der in Wasser durchaus nicht unauflöslich ist. Bei dem Glühen röthete er Lackmus sehr stark, eine ganze Röhre füllte sich mit gelben Dämpfen von Untersalpetersäure an. Er wurde auf die Weise analysirt, dafs ich zuerst durch Glühen den Gesammtverlust bestimmte, dann ihn in einer Verbrennungsröhre, die oben eine Schicht gedrehter Kupferspäne hatte, erhitzte und das Wasser in einer Chlorcalciumröhre auffieng. Seine procentische Zusammensetzung entsprach nahe der Formel:

$$3\ Pb\ O,\ N\ O_5 + 2\ aq.$$

Fällt man salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem Kali, und digerirt den Niederschlag eine Zeitlang, welche Digestion

zuletzt bis nahe an 90° gesteigert wurde, so erhält man eine Substanz, welche mit Kupfer und Schwefelsäure zwar keine Reaction auf Salpetersäure zeigte, wie schon Winkelblech bemerkte; angefeuchtetes Lackmuspapier wurde jedoch geröthet, und der Geruch liefs einen Gehalt von Salpetersäure wahrnehmen. Der Niederschlag war also ebenfalls ein basisches Salz, jedoch glaube ich, dafs der Gehalt an Salpetersäure nicht constant ist. Beim Glühen verlor er 3,60 pC.

Ammoniak zeigte dasselbe Verhalten wie Kali.

Als ich essigsaures Bleioxyd mit Kali fällte, erhielt ich einen Niederschlag, welcher erhitzt angefeuchtetes Lackmus nicht veränderte. Diese Substanz wurde nun in einer Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali gemengt und wie eine Elementaranalyse behandelt. Ich erhielt von 2,920 Substanz nur 0,020 Kohlensäure, welche sehr leicht während des Trocknens von dem Niederschlag angezogen worden seyn konnten. Geglüht verlor er ebenfalls 3,60 pC. Wasser, welches der Formel entsprechen würde:

2 Pb O + aq.

gefunden		berechnet
3,60 aq.	—	3,73
96,40 PO.	—	96,27.

Fällt man essigsaures Blei mittelst Salzsäure, wäscht einigemal aus, versetzt das Chlorblei mit Ammoniak und läfst einige Zeit lang digeriren, so erhält man kein reines Hydrat, sondern eine basische Verbindung, welche eine beträchtliche Menge Chlor noch enthält.

Kocht man Bleiglätte mit Kalilauge, so löst sich ein grofser Theil davon auf und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in seidenglänzenden Blättchen heraus, welche bei etwas verdünnten Lösungen fast weifs sind, gewöhnlich jedoch einen Stich ins Gelbe haben. Sie sind jedoch reines Bleioxyd und enthalten kein Kali und nur Spuren von Wasser. Ich erhielt von zwei Analysen nur

0,7 — 1 pC. Wasser. Fügt man zu der kalischen Auflösung salpetersaures Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, welcher auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen eine Quantität Ammoniak zurück behält.

Eisen.

Das Eisenoxydhydrat wurde auf die gewöhnliche Weise erhalten, indem ich Eisenchlorid mit überschüssigem Ammoniak versetzte. Der Niederschlag wurde ausgepresst, und mit heifsem Wasser gut ausgewaschen.

0,776	verloren	0,079	oder	10,36	pC.
0,960	—	0,098	—	10,20	—

Daraus läfst sich die Formel berechnen:

$$Fe_2\ O_3 + aq.$$

gefunden		berechnet
10,36 HO	—	10,31
89,74 $Fe_2\ O_3$	—	89,69.

Ein anderes Eisenoxydhydrat, das ich von Hrn. Dr. Fresenius bekam, und das erhalten worden war durch Aussetzen des eisensauren Kalis an die Luft, lieferte dieselben Resultate. Um zu erfahren, ob das Eisenoxydhydrat, wie oft angegeben wird, noch Ammoniak enthalte, mischte ich die Substanz mit etwas kohlensaurem Bleioxyd, erhitzt sie dann in einer Röhre und leitete das Gas in verdünnte Salzsäure. Ich erhielt beim Zusatz von Platinchlorid auch nicht eine Spur von Platinsalmiak. Eben so wenig konnte ich bemerken, dafs Eisenoxydhydrat in einem grofsen Ueberschufs von Kali etwas löslich sey; ich schreibe das einer feinen Suspension zu, was gewöhnlich dafür angesehen wurde. Die Formel $Fe_2\ O_3 + aq.$ weicht von der bisher angenommenen $2\ Fe_2\ O_3 + 3\ aq.$ ab, es ist mir jedoch nicht bekannt, ob das Eisenoxydhydrat vielleicht auf eine andere Weise dargestellt worden war.

Kobalt.

Bringt man eine Kobaltlösung mit überschüssigem Kali in Berührung, so entsteht, wie bekannt, ein blauer Niederschlag. Durch Kochen verändert derselbe schnell seine Beschaffenheit, und nimmt verschiedene Nüancen an, bald röthlich, bald grünlich, und je verdünnter die Lösungen sind, desto mifsfarbiger ist der Niederschlag, wenn er beim Zutritt der Luft gekocht wird. Die zur Analyse verwendete Substanz war aus Kobaltchlorür erhalten worden, indem die verdünnte Kalilösung bei abgehaltener Luft zum Kochen erhitzt, und durch einen Trichter in dem durchbohrten Kork Kobaltlösung hineingetröpfelt wurde. Ist die Lösung sehr concentrirt, so bekommt man einen purpurrothen, im andern Fall einen mehr blafsrothen Niederschlag. Noch mufs ich hier auf einen Umstand aufmerksam machen, welcher oft Anlafs zu Täuschungen giebt. Versetzt man nämlich eine Kobaltlösung mit überschüssigem Kali, so bekommt man aufser dem blauen Niederschlag noch eine tief blau gefärbte Flüssigkeit, so dafs man im Anfang glaubt, dafs Kobalt sich in Kalilauge etwas auflöse. Die Flüssigkeit geht jedoch klar durch's Filter und beim Vermischen mit Wasser und Erhitzen entfärbt sie sich ebenfalls, zum Beweise, dafs der Niederschlag nur sehr fein suspendirt war.

In der Analyse wurde das Kobalt als metallisches Kobalt gewogen.

0,740 gaben 0,470 metallisches Kobalt, diese erfordern 127,10 O, es bleibt also für Wasser 0,143 oder 19,33 pC.

Eine zweite Analyse gab 19,53 pC.

Co O + aq.

gefunden		berechnet
80,47 Co O	—	80,66o C O
19,53 aq.	—	19,34 aq.

welche Zusammensetzung schon Winkelblech in seiner Abhandlung über Kobaltoxyde angab.

Nickel.

Fällt man schwefelsaures Nickel mit Aetzkali, so erhält man, wie bekannt, einen apfelgrünen Niederschlag, welcher trocken aus dunkelbraunen gummiartigen Stücken besteht, die zerrieben wieder ein grünes Pulver geben.

0,774	gaben 0,179	Wasser	oder	23,40 pC.
0,610	— 0,149	—	—	24,09 —
0,580	— 0,139	—	—	24,01 —

Dieses läfst sich auf ein Aeq. Nickeloxyd + aq. nicht berechnen, denn diese erfordern nur 19,34 aq. bei 120° geht jedoch der Ueberschufs von Wasser noch nicht weg. Es würde nach obiger Analyse die Zusammensetzung haben:

$$4\ NiO + 5\ aq.$$

gefunden		berechnet
25,00 HO	—	24,17
76,00 NiO	—	75,83.

Die zur Analyse verwendete Substanz war vollkommen frei von kohlensaurem Nickeloxyd.

Kupfer.

Kali bringt in Kupferoxydlösungen, wenn die Flüssigkeiten nicht warm sind, den bekannten blauen Niederschlag hervor. Ist die Temperatur hierbei auch nur über 18° C, so wird der Niederschlag, bleibt er längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, braun und endlich schwarz. Man mufs ihn also in der Kälte fällen und auswaschen. Auf diese Weise erhielt ich ein schönes blaues Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt über Kalk getrocknet wurde. Der Niederschlag nun einer Temperatur von 100° ausgesetzt, veränderte sich zu meinem Erstaunen nicht, behielt seine blaue Farbe und verlor nur sehr wenig Wasser. Selbst bei 130° trat noch keine Veränderung ein. Wurde er jedoch mit Wasser zum Kochen erhitzt, so schwärzte er sich sogleich. Ich glaube, dafs die Ursache dieser Erschei-

nung in einem geringen Gehalt von Kohlensäure liegt, welche er mit großer Begierde anzieht. Als ich jedoch die Analyse davon machte und die Kohlensäure in einem Kaliapparate auffieng, erhielt ich nur 1,7 pC. Kohlensäure und 20 pC. Wasser. Ich behalte mir vor, dieses Verhalten später näher zu untersuchen.

Es wurde in neuerer Zeit mehrmals erwähnt (Jahrbuch der praktischen Pharmacie), dafs Kupferoxydhydrat sich in starker Kalilauge etwas löse, und dafs die erhaltenen Krystalle schwefelsaures Kupferoxyd-Kali seyen. Ich habe viele Versuche darüber angestellt, deren Resultate ich hier mittheile. Tropft man in eine starke Kalilauge von 1,27 — 1,30 spec. Gewicht eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so bekommt man aufser einem blauen Niederschlag noch eine tief azurblaue Lösung. Diese Lösung geht jedoch durch ein gutes (doppeltes) Filter ganz wasserklar durch, und in der durchgelaufenen Flüssigkeit kann man nach Uebersättigen mit Salzsäure durch Ferrocyankalium auch keine Spur von Kupfer mehr nachweisen; dafs das Papier hier nicht zerlegend einwirke, geht aus dem Umstande hervor, dafs auch eine farblose Lösung erhalten werden kann, wenn man die Flüssigkeit sorgfältig durch einen ganz mit Asbesth gefüllten Trichter seiht. Ich glaube also, dafs diese vermeintliche Lösung in einer sehr feinen Suspension des Niederschlags beruht, wie man ja viele Beispiele in der Chemie kennt, z. B. Fällen eines Eisenoxydsalzes durch Ferrocyankalium. Läfst man die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen, so wird sie allmälig heller. Diese blaue Lösung läfst sich kochen ohne Veränderung, verdünnt man sie jedoch mit Wasser und kocht sie, so scheidet sich Kupferoxyd ab und die Lösung wird farblos.

Wenn man eine Kupferoxydlösung mit überschüssigem Kali versetzt und kocht, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, welcher bei 100° getrocknet gewöhnlich für reines Kupferoxyd angesehen wurde. Er enthält jedoch noch Wasser, das selbst bei 130° noch nicht weggeht, und welches er nur beim Glühen

vollständig verliert. Die Menge des Wassers betrug als Mittel von 3 Analysen 4,8 pC., welches nahe ¼ Aeq. entspricht.

Versetzt man eine Kupferoxydlösung mit Ammoniak, so wird ein hellgrüner Niederschlag erhalten, welcher sich, wie allgemein bekannt, in einem Ueberschufs von Ammoniak wieder löst. Dieser Präcipitat wurde bei 100° getrocknet und analysirt. Er enthielt Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser. Ammoniak konnte ich auch bei vielen angestellten Versuchen nicht finden. Das Kupfer wurde als Kupferoxyd, die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gewogen, das Wasser in einer besondern Analyse bestimmt. Seine procentische Zusammensetzung war:

74,98 CuO, 19,12 SO_3 und 6,86 aq. = 100,96.

Es läfst sich daraus etwa die Formel entwickeln:

$$(3\ CuO\ .\ SO_3 + Cu\ O,\ HO).$$

gefunden		berechnet
74,98 CuO	—	76,33
19,12 SO_3	—	19,30
6,86 HO	—	4,37.

Ob diese Verbindung eine constante sey, wage ich nicht zu behaupten, obschon der Ueberschufs des gefundenen Wassers leicht daher rühren könnte, dafs die Substanz bei 100° noch adhärirendes Wasser behält.

Quecksilber.

Das Oxydul, welches erhalten worden war, indem frisch gefällter Calomel mit Kalilauge zersetzt wurde, enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Wasser mehr. Bringt man Sublimatlösung mit überschüssiger Kalilauge in Berührung, so entsteht der bekannte gelbe Niederschlag, welcher gewöhnlich für reines Quecksilberoxyd gehalten wird. Als ich jedoch den Präcipitat einer Temperatur von 200° aussetzte, verlor er noch Wasser, und zwar gaben:

1,615 Substanz 0,332 Wasser oder 20,50 pC.
1,219 — 0,241 — — 19,96 —

Dieses entspricht der Formel:

$$Hg\,O + 3\,aq.$$

gefunden			berechnet
79,77	Hg O	—	79,25
20,23	aq.	—	20,75

Diese Untersuchung erklärt nun, warum man mit gewöhnlichem rothem Quecksilberoxyd und trocknem Chlorgas keine unterchlorige Säure hervorbringen kann, was auch von Pelouze beobachtet wurde.

Ich habe mich durch genaue Versuche überzeugt, dafs das Pulver weder Chlor noch Kali enthielt.

Silber.

Das Silber scheint kein Hydrat zu bilden, obwohl die Farbe des bei 50° getrockneten Niederschlags sich sehr unterscheidet von dem bis 100° erhitzten. Bei 50° getrocknet erhielt ich in mehreren Analysen 2,30—2,35 pC. Wasser, welches nahe ⅓ Aeq. entspricht, bei 100° jedoch hält es kein oder nur sehr wenig Wasser zurück.

Platin.

Ein reines Platinoxydhydrat darzustellen gelang mir nicht, nach allen angewendeten Methoden erhielt ich nur Doppelverbindungen.

Antimon.

Das Antimonoxydhydrat, das ich zur Analyse verwendete, war von Hrn. Dr. Fresenius auf diese Weise bereitet worden: Man löst Antimonsulfürhydrat in Kalilauge, erhitzt zum Kochen und fügt so lange schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren versetzt keinen orangefarbnen, sondern einen rein weifsen Niederschlag giebt. Man filtrirt von dem entstandenen Schwefelkupfer ab, versetzt das Filtrat so lange mit Essigsäure, als ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wäscht aus.

0,642 gaben beim gelinden Erhitzen 0,70 Verlust, entsprechend 10,90 pC. Wasser.

0,550 gaben 0,60, entsprechend 11,20 pC. Wasser.

Entspricht der Formel: $Sb_2\ O_3 + 2$ aq.

gefunden		berechnet
11,05 HO	—	10,47
89,95 $Sb_2\ O_3$	—	89,63.

Ueber die Zuckersäure;

von *W. Heintz* *).

(Bericht des Hrn. H. Rose in der Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 8. Januar 1844.)

Die Zusammensetzung der Zuckersäure ist bis jetzt in so fern zweifelhaft gewesen, als die in neuern Zeiten angestellten Untersuchungen, namentlich die von Hefs **) und Thaulow ***), nicht mit einander übereinstimmten. Hr. Heintz hat defshalb im vergangenen Sommer eine ausführliche Arbeit in meinem Laboratorium angestellt, deren Resultate in der Kürze folgende sind.

Was die Darstellung dieser Säure betrifft, so bediente sich Hr. Heintz einer Methode, welche bei weitem vortheilhafter als die war, die von früheren Chemikern angewandt wurde. Es kommt bei der Darstellung der Zuckersäure durch Einwirkung der Salpetersäure auf Rohrzucker besonders darauf an, die Bildung der Oxalsäure so viel wie möglich zu vermeiden. Man hat diefs sonst durch Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser

*) Die vollständige Abhandlung findet sich Poggend. Ann. Bd. LXI S. 315.

**) Diese Ann. Bd. XXVI S. 1 u. Bd. XXX S. 303.

***) Diese Ann. Bd. XXVII S. 113.

zu erreichen gesucht, wodurch man indessen die Bildung der Oxalsäure nicht verhindert. Was man aber durch Verdünnung der Salpetersäure vergebens zu erreichen suchte, gelingt durch Vermeidung einer zu hohen Temperatur. Läfst man 3 Theile Salpetersäure von einem spec. Gew. von 1,25 bis 1,30 bei 50° C. auf einen Theil Zucker einwirken, so bilden sich nur Spuren von Oxalsäure und einige Male gelang es Hrn. Heintz, selbst die kleinsten Spuren derselben zu vermeiden.

Mit der so gebildeten Säure mufs man darauf suchen, unmittelbar das schwerlösliche saure Kalisalz darzustellen, und diefs geschieht am leichtesten durch Sättigung mit kohlensaurem Kali und Zusatz von so viel Essigsäure, dafs die Masse schwach danach riecht. Diese Säure zersetzt, wie beim weinsteinsauren Kali, nur das neutrale, nicht aber das saure Salz. Letzteres krystallisirt, da es etwa 90 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedarf, zum gröfsten Theile jedoch äufserst langsam heraus; man mufs defshalb die vom ausgeschiedenen Salze getrennte Mutterlauge nicht fortwerfen, weil sich noch nach mehreren Wochen und Monaten Krystalle aus ihr absondern. Das gefärbte Salz, nachdem es zwischen Löschpapier stark geprefst worden, wird einige Male in kochendem Wasser aufgelöst und durch Krystallisation gereinigt. Es wird dadurch, auch ohne Anwendung von Kohle, vollkommen farblos.

Um aus dem sauren Kalisalze die Zuckersäure darzustellen, darf man es nicht in das Bleioxydsalz verwandeln. Es hat nämlich das zuckersaure Bleioxyd die Eigenschaft, sich mit den Bleioxydsalzen, die zu seiner Darstellung angewandt werden, zu eigenthümlichen Doppelsalzen zu verbinden. Man kann daher zur Isolirung der Zuckersäure sich der zuckersauren Baryterde bedienen, welche man genau durch Schwefelsäure zersetzt. Da aber selbst ein sehr schwacher Ueberschufs von Schwefelsäure beim Abdampfen die Zuckersäure bräunt und schwärzt, und an-

drerseits etwas unzersetztes Baryterdesalz nicht durch Alkohol von der Säure getrennt werden kann, so wählte Hr. Heintz das zuckersaure Cadmiumoxyd zur Darstellung der Säure, indem er dasselbe mit Schwefelwasserstoff zersetzte.

Hr. Heintz erhielt die Zuckersäure durch Abdampfen im Wasserbade bis zur Syrupsdicke, und nach vollständigem Austrocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure als eine spröde Masse, die, an die Luft gebracht, augenblicklich Feuchtigkeit anzog und klebrig wurde.

Nach dieser Methode erhielt Hr. Heintz aus 100 Theilen Zucker fast 6 Theile vollkommen reines, saures, zuckersaures Kali oder 5 Theile der freien Säure, während die frühere Ausbeute nur $^1/_3$ pC. betrug.

Es gelang Hrn. Heintz durchaus nicht, die Zuckersäure krystallisirt zu erhalten, wie diefs Guérin Varry und Erdmann angeben.

Die Zuckersäure ist aufser im Wasser auch im Alkohol leicht löslich, im Aether aber schwer. An der Luft zersetzt sich die Zuckersäure nicht; die concentrirte Auflösung bedeckt sich nicht einmal mit Schimmel, wohl aber die verdünnte. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie sehr leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, entwickelt schweflige Säure und wird schwarz. Durch Kochen mit einer Auflösung von kaustischem Kali wird sie nicht verändert, wohl aber, wenn sie mit feuchtem Kalihydrat bei etwa 250° C. geschmolzen wird. Sie zerlegt sich dann in 1 At. Oxalsäure und 1 At. Essigsäurehydrat. $(C_6\ H_8\ O_7) = (C_2\ O_3) + (C_4\ H_6\ O_4) + \dot{H}$.

Die Auflösung der Zuckersäure fällt das salpetersaure Silberoxyd weder in der Kälte noch beim Kochen. Uebersättigt man aber die Auflösung mit Ammoniak, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder auf, und aus der Auflösung

setzt sich nach einiger Zeit metallisches Silber ab. Kocht man die Auflösung, so bedecken sich die Wände des Glases mit einem glänzenden Metallspiegel.

Viele schwerlösliche Salze der Zuckersäure haben die Eigenschaft, sich in der Kälte als flockige Niederschläge abzusetzen, durch Kochen aber zu einer zähen Masse zusammenzuballen, und durch längeres Kochen fest zu werden.

Weder die Säure selbst, noch das saure Kali- oder Ammoniaksalz, verbreiten bei der trocknen Destillation den Geruch nach verbranntem Zucker, wodurch sie sich leicht von der Weinsteinsäure und ihren Salzen unterscheiden.

Was die Zusammensetzung der Säure betrifft, so hat diese zuerst Guérin Varry zu bestimmen gesucht. Er fand, dafs die trockne Säure aus $C_4 H_6 O_6$ bestände, und nannte sie, weil man sie sich aus Oxalsäure und aus Wasserstoff zusammengesetzt denken kann, acide oxalhydrique.

Erdmann hielt sie später nach seinen Untersuchungen für isomerisch mit der Weinsteinsäure, und für identisch mit der Metaweinsteinsäure.

Hefs bestimmte darauf die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes zu $C_{12} H_{18} O_{15} + \dot{K}$. Die Zusammensetzung der trocknen Säure hielt er für $C_6 H_8 O_7$, also isomerisch mit der Schleimsäure.

Nach den darauf folgenden Untersuchungen von Thaulow nahm derselbe für die Zusammensetzung der trocknen Säure die Formel $C_{12} H_{10} O_{11}$ an. Er hielt sie aber für eine fünfbasische Säure; und glaubte sich dazu durch die Analyse des Bleioxydsalzes berechtigt, dessen Zusammensetzung er zu $C_{12} H_{10} O_{11} + 5 \dot{P}b$ fand. In der wasserhaltigen Säure nahm er 5 Atome Wasser an, und in den verschiedenen von ihm untersuchten Salzen wird dieses Wasser zum Theil durch feuerbeständige Basen, und gänzlich im Bleioxydsalze ersetzt.

Hefs bestritt die Richtigkeit dieser Zusammensetzung, und namentlich die des Bleioxydsalzes, in welchem er einen sehr variirenden Gehalt von Bleioxyd fand. Er nahm an, dafs in dem Thaulow'schen Bleioxydsalze die Zuckersäure verändert worden wäre, indem es ihm nicht gelang, aus der durch Schwefelwasserstoff geschiedenen Säure das saure Kalisalz wieder darzustellen.

Hr. Heintz hat die Säure selbst nicht einer Analyse unterworfen, da dieselbe im luftleeren Raume selbst nach mehreren Wochen nicht von einem unveränderlichen Gewichte erhalten werden konnte, wohl aber eine grofse Menge ihrer Salze.

Zuckersaures Kali. Die Zusammensetzung des sauren Salzes fand Hr. Heintz nach zwei Analysen $C_{12}\ H_{18}\ O_{15} + \dot{K}$; das neutrale Salz, welches er als eine weifse, leicht auflösliche krystallinische Salzkruste erhielt, als er die Auflösung des sauren Salzes genau mit Kali sättigte, sie bis zur Syrupsdicke eindampfte und sie darauf mehrere Wochen stehen liefs, hatte nach zwei Analysen die Zusammensetzung $C_6\ H_8\ O_7 + \dot{K}$.

Zuckersaures Natron. Es konnte nicht als saures Salz, sondern nur als neutrales Salz erhalten werden. Es ist höchst zerfliefslich und wurde defshalb einer Analyse nicht unterworfen. Durch Sättigung des sauren, zuckersauren Kalis mit Natron konnte kein Doppelsalz erhalten werden.

Zuckersaures Ammoniak. Die Auflösung des neutralen Salzes trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen Masse ein. Wird die Auflösung desselben erhitzt, so entweicht Ammoniak, und man erhält ein leicht krystallisirbares, schwer auflösliches saures Salz, welches bei der Untersuchung die Zusammensetzung $C_{12}\ H_{18}\ O_{15} + \dot{N}H_4$ gab.

Zuckersaure Magnesia. Sie wurde durch Kochen einer Auflösung von saurem, zuckersaurem Kali mit so wenig Magnesia erhalten, dafs die Flüssigkeit noch sauer reagirte: sie scheidet sich dabei als ein schwerlösliches Salz aus, während in der

Auflösung neutrales Kalisalz bleibt. Sie zeigte, nachdem sie bei 100° C. vollkommen getrocknet worden war, bei drei übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung $C_6\ H_{14}\ O_{10} + \dot{Mg}$, oder $C_6\ H_8\ O_7 + \dot{Mg} + 3\ \dot{H}$.

Zuckersaure Baryterde. Sie wird erhalten, wenn man die Auflösung von saurem, zuckersaurem Kali mit Chlorbarium und Ammoniak versetzt, oder indem man Zuckersäure mit Barytwasser vermischt. Es ist ein schwerlösliches Salz, das wasserfrei ist, denn bei der Untersuchung fand es Hr. Heintz aus $C_6\ H_8\ O_7 + \dot{Ba}$ zusammengesetzt.

Zuckersaure Kalkerde. Sie ist schwer löslich; bei der Analyse zeigte sie sich nach der Formel $C_6\ H_{10}\ O_8 + \dot{Ca}$ zusammengesetzt. Sie enthält also 1 Atom Wasser.

Zuckersaures Eisenoxydul ist leicht löslich und nicht krystallisirbar; eben so das *zuckersaure Eisenoxyd.*

Zuckersaures Zinkoxyd. Wird neutrales, zuckersaures Kali mit schwefelsaurem Zinkoxyd kochend gefüllt, das sehr schwer lösliche Salz mit vielem Wasser gekocht, die filtrirte Flüssigkeit wieder erkaltet, so kann man durch mehrfache Wiederholung dieser Operation liniengrofse Krystalle erhalten, die bei der Untersuchung die Zusammensetzung $C_6\ H_{10}\ O_8 + \dot{Zn}$ zeigten, also 1 Atom Wasser enthalten. Stellt man aber das Salz auf die Weise dar, dafs man metallisches Zink in Zuckersäure auflöst, so erhält man ein weifses körniges, in Wasser fast unlösliches, in Zuckersäure aber auflösliches Salz von merkwürdiger Zusammensetzung. Es fand sich nämlich bei mehreren Analysen übereinstimmend zusammengesetzt aus $C_{12}\ H_{18}\ O_{15} + 2\ \dot{Zn}$, oder aus $C_6\ H_8\ O_7 + \dot{Zn} + \frac{1}{2}\ \dot{H}$, also analog der Zusammensetzung des neutralen weinsteinsauren Kalis nach den Untersuchungen von Dumas und dem Grafen Schafgotsch.

Zuckersaures Cadmiumoxyd. Es ist fast unlöslich im kalten,

und schwerlöslich im heifsen Wasser. Nach der Untersuchung besteht es aus C_6 H_8 O_7 + $\dot{C}d$, ist also wasserfrei.

Zuckersaures Bleioxyd. Die Untersuchungen mit diesem Salze haben zu interessanten Thatsachen geführt. Die Chemiker, welche sich mit der Zusammensetzung der Zuckersäure beschäftigten, haben es vorzugsweise untersucht, und sind durch die Untersuchung zu den widersprechendsten Resultaten gekommen.

Wird Zuckersäure mit Bleioxyd gekocht, so entspricht die an dieses Oxyd gebundene Säure genau der Formel C_6 H_8 O_7, aber es gelingt schwer und doch nur unvollkommen, ein neutrales Salz zu erhalten. Die Analysen gaben darin einen kleinen Ueberschufs von Bleioxyd an; übrigens zeigten sie, dafs das zuckersaure Bleioxyd ein wasserfreies Salz sey.

Wird das Salz indessen dargestellt, indem man eine Auflösung von saurem, zuckersauren Kali mit essigsaurem, und besonders mit basisch essigsaurem Bleioxyd kocht, so enthält es, selbst wenn man es mit luftfreiem Wasser auswäscht und unter der Luftpumpe trocknet, Spuren von Kohlensäure, die aber bedeutender sind, wenn man diese Vorsicht unterläfst. Aber aufserdem gaben die Analysen sehr wenig unter sich übereinstimmende Resultate.

Diefs brachte Hrn. Heintz auf die Vermuthung, dafs das Salz Essigsäure enthalten könne. In der That, als er das Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzte, und die vom Schwefelblei gesonderte Säure lose bedeckt an der Luft stehen liefs, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, trat an die Stelle desselben der Geruch nach Essigsäure. Durch Destillation konnte Essigsäure geschieden werden, welche die charakteristische Färbung mit Eisenoxydauflösung nach Sättigung mit einer Base sehr deutlich zeigte. Auch mit salpetersaurer Quecksilberoxydulauflösung wurde damit schwer lösliches, essigsaures

Quecksilberoxydul erzeugt. Der Rückstand von der Destillation gab, als er mit kohlensaurem Kali gesättigt und mit Essigsäure versetzt wurde, sehr deutliche Krystalle von saurem, zuckersaurem Kali. Die Zuckersäure war also nicht, wie Hefs vermuthete, durch Essigsäure in ihrer Zusammensetzung verändert worden. Aber die meisten widersprechenden Resultate lassen sich erklären, wenn man annimmt, dafs in dem zuckersauren Bleioxyd variirende Mengen von essigsaurem und kohlensaurem Bleioxyd enthalten waren.

Hr. Heintz hat seine Versuche nicht hinlänglich wiederholt, um mit Sicherheit zu bestimmen, ob ein Doppelsalz von zuckersaurem und essigsaurem Bleioxyd nach einfachen bestimmten Verhältnissen existire. Er stellte aber, indem er Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd mit zuckersaurem Kali kochte, ein krystallinisches Salz dar, welches nach mehreren übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung $(C_6 H_8 O_7 + \dot{Pb}) + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{Pb}$ hatte. Dasselbe ist fast unlöslich im Wasser; und kann daher leicht ausgewaschen werden. Es explodirt vor dem Glühen mit einer schwachen Feuererscheinung und wird schwarz von ausgeschiedener Kohle. Die Salpetersäure ist im Salze leicht durch die bekannte Methode vermittelst Schwefelsäure und Eisenvitriol aufzufinden.

Zuckersaures Wismuthoxyd. Man erhält es, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in vielem Wasser mit neutralem, zuckersauren Kali fällt; das Salz ist unlöslich im kalten und selbst im kochenden Wasser, und läfst sich defshalb vollkommen auswaschen. In Säuren ist es löslich, doch schwer.

Bei den mannichfaltigen Untersuchungen, die Hr. Heintz mit diesem Salze anstellte, konnte er es bei verschiedenen Darstellungen nicht von derselben Zusammensetzung erhalten. Die ein-

fachste Zusammensetzung hatte das Salz, in welchem er die geringste Menge von Kohlenstoff fand; es entsprach der Formel $C_6\ H_8\ O_7 + \ddot{B}i$, war also ein basisches Salz.

Zuckersaures Kupferoxyd. Es konnte weder als einfaches Salz, noch als Doppelsalz mit Kali krystallinisch erhalten werden.

Zuckersaures Silberoxyd. Die Existenz dieses Salzes wird von den meisten Chemikern, welche sich mit der Untersuchung der Zuckersäure beschäftigten, geleugnet. Man erhält es aber, wenn man einen Ueberschufs von neutralem, zuckersauren Kali mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde vermischt. Auf diese Weise erhält man einen weifsen Niederschlag, der auch beim Kochen weifs bleibt und dadurch krystallinisch wird. Es besteht dann aus $C_6\ H_8\ O_7 + \dot{A}g$, ist also, wie sich vermuthen liefs, wasserfrei.

Es gelang Hrn. Heintz auf keine Weise, ein zuckersaures Aethyloxyd darzustellen, welche Verbindung für die Kenntnifs der Zusammensetzung der wasserfreien Zuckersäure von Wichtigkeit gewesen wäre.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs in den meisten zuckersauren Salzen das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff von 6 Atomen zu 8 Atomen ist. Bei keinem, selbst nicht beim Silberoxydsalze, ist der Wasserstoffgehalt geringer, wohl aber ist derselbe bei manchen Salzen gröfser, wie bei den Salzen der Magnesia, der Kalkerde und des Zinkoxyds.

Da andrerseits die Zuckersäure mit dem Kali und dem Ammoniak, wie die Weinsteinsäure, saure Salze bildet, so können die Fragen aufgeworfen werden, ob ihr Atom nicht verdoppelt werden, und man sie nicht für eine zweibasische Säure erklären könne, oder ob man jene Salze nicht als Verbindungen von neutralem Salze mit Zuckersäurehydrat betrachten müsse. Für letztere Ansicht sprechen die Zusammensetzung des Doppelsalzes

von zuckersaurem und salpetersaurem Bleioxyd, und die vergeblichen Versuche, die Hr. Heintz anstellte, um Salze der Zuckersäure mit zwei starken Basen darzustellen.

Hr. Heintz entscheidet sich also für die Zusammensetzung $C_6\ H_8\ O_7$ für die wasserfreie Zuckersäure. Was aber die Zusammensetzung der Salze der Magnesia, der Kalkerde und des Zinkoxyds betrifft, so mufs der Wassergehalt in ihnen als Krystallwasser angesehen werden. Freilich kann derselbe nicht bei 100° aus ihnen ausgetrieben werden, aber genaue Versuche mit der zuckersauren Magnesia überzeugten Hrn. Heintz, dafs es bei derselben, bei einer Temperatur von 150 — 160° geschehen könne. Das Salz enthält dann einen Magnesiagehalt, der einem wasserfreien Salze entspricht, und wird dasselbe mit etwas Wasser behandelt, so entwickelt sich eine bedeutende Wärme, indem das Salz sich wieder mit Wasser verbindet. Durch Kali konnte freilich die Magnesia nicht abgeschieden, und auf keine Weise durch Zusatz von Essigsäure saures, zuckersaures Kali dargestellt werden. Aber Hr. Heintz hatte schon früher die Erfahrung gemacht, dafs kleine Mengen von Kalkerde und andern Basen die Entstehung des schwer löslichen, sauren Kalisalzes verhindern. Bindet man aber die Säure des erhitzten Magnesiasalzes an Bleioxyd, so kann aus dem erhaltenen, zuckersauren Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff eine Säure abgeschieden werden, welche alle Eigenschaften der Zuckersäure hat, so dafs man mit Bestimmtheit annehmen kann, dafs in dem stark erhitzten, wasserfreien Magnesiasalze die Zusammensetzung der Zuckersäure nicht verändert worden ist.

Ueber die Natur der Hefe, mit Rücksicht auf die Gährungserscheinungen;*)

von *J. Schlossberger*, med. Dr.

G. Ernst Stahl sagt in seiner Zymotechnia fundamentalis (deutsch Frankfurt, 1734. Seite 304): »Ein Körper der in Fäulung begriffen ist, bringt in einem anderen, von der Fäulung noch befreiten, sehr leichtlich die Verderbung zuwege; ja es kann ein solcher, bereits in *innerer Bewegung* begriffener Körper einen anderen annoch ruhigen, jedoch zu einer sothanen Bewegung geneigten, sehr leicht in eine solche innere Bewegung *hinreifsen*. Aus der Fäulung werden sehr oft Thiere erzeugt und fortgepflanzt; die Ursache scheint auch diese mit zu seyn, weil sich in der Putrefaction eine innere Bewegung äufsert, welche in den Saameneierchen eine Bewegung veranlafst, und also das Thierlein so drinnen verborgen zum Vorschein bringt.« Diese vor mehr als einem Jahrhundert ausgesprochenen Idee des genialen Schöpfers der Theorien von der anima als organisirendem Princip und vom Phlogiston schliefsen, indem sie die Gährungs- und Fäulnifsprocesse auf Bewegungserscheinungen zurückführen, die Ahnung einer grofsen Wahrheit in sich, für deren Verständnifs und Würdigung die Zeitgenossen Stahls lange nicht reif genug waren; sie ging daher auch fast gänzlich wieder verloren, bis sie Liebig in der neuesten Zeit durch Induction wieder entdeckte und an den sprechendsten Beispielen klar entwickelte. Schon Lavoisier sprach von einer Gleichgewichtsstörung in den Anziehungen der Elemente des Zuckers durch

*) In Beziehung auf eine ganz kürzlich erschienene ausführliche Untersuchung der Bierhefe von Mulder, halte ich es für meine Pflicht zu erklären, dafs Herr Dr. Schlofsberger auf meine Veranlassung, die obige Arbeit im Herbste 1843 begonnen und vor Ostern schon vollendet hatte, lange zuvor ehe er möglicher Weise Kenntnifs von den Mulder'schen Versuchen hätte erhalten können. Die Uebereinstimmung der Resultate beider ganz unabhängig von einander aufgefafsten Untersuchungen ist um so erfreulicher, da hiermit die Natur der Hefe festgestellt zu sein scheint. J. L.

das Ferment, aber auch er unternahm es nicht, den letzten Schritt zu thun und die Ursache dieser Störung aus bekannten Principien herzuleiten; diese fand Liebig in dem berühmten Grundsatze der neuen Mechanik*). Liebig hat damit an die Stelle der katalytischen Kraft und der Contactwirkung, dieser reinen Umschreibungen der Thatsache und Eingeständnisse unseres Nichtwissens, eine elegante Theorie gesetzt, und hierdurch einen Erklärungsversuch gewagt, der schon jetzt auf die dunkelsten Vorgänge der organischen und besonders physio-pathologischen Chemie leuchtende Strahlen wirft; namentlich verdankt man demselben die vielversprechendsten Winke für eine neue Lehre von den Contagien, Miasmen, und den sogenannten Zersetzungsgiften, wie z. B. letztere in der von Engel aufgestellten Eitergährung des Bluts eine erfolgreiche Anwendung der neuen Gährungstheorie erhielt.**) — Streng im Sinne der neugewonnenen Theorie wurde nun die Hefe, deren Natur und Wirkungsweise bisher so räthselhaft gewesen, für den Hauptrepräsentant der in Selbstzersetzung begriffenen und daher ansteckenden (das Gleichgewicht complicirter Atome störender) Materien erklärt, als solche sich fortwährend verändernde Substanz für fast unzugänglich für die chemische Analyse angesehen, und daher nur sehr wenig zu einem Gegenstand der genaueren chemischen Forschung gemacht.

Um so eifriger wandten sich ihr dagegen die Bestrebungen der Mikroskopiker zu; Schwann***), Cagniard de la Tour†), Kützing††), Quevenne†††) u. A. erkannten fast gleichzeitig die Hefenkügelchen als Organismen der einfachsten Art, und es

---

*) Von der *Uebertragung der Bewegung von einem Molekül auf den andern*, (s. Liebig's Anwendung der Chemie auf Agrikultur u. s. w. 5. Aufl. Seite 469.

**) Wunderlich und Roser, Archiv für physiol. Heilkunde. 1842.

***) Pogg. Annal. XLI. S. 284.

†) l'Institut 1835. 1836. 1841.

††) Journ. für pract. Chem. 1838.

†††) Journ. de Pharm. At. 1841.

schienen diese letzteren recht eigentlich dazu geschaffen, um der neuen grofsen Entdeckung, nämlich der Lehre von der *organischen Zelle*, in ihrem *einfachsten*, *ursprünglichen Zustande* eine empirische Grundlage zu geben. Die meisten Erscheinungen des Zellenlebens in seinen Grundzügen wurden von vorzüglichen Beobachtern daran aufgefunden, und damit die früher so geheimnifsvolle Reproduction der Hefe, sowie eine Menge von Beobachtungen über die Bedingungen und Erscheinungen der Gährung befriedigend erklärt und aufgehellt.

Diese beiden hochwichtigen Beiträge zur gründlichen Kenntnifs der Hefe, wie sie von so verschiedenen Seiten her geliefert worden, wurden bisher meist gleichsam als contradiktorische Gegensätze betrachtet, und in einander befeindedem Sinn ausgebildet und festgehalten. Viele Chemiker verwarfen unwiderlegliche Beobachtungen in übergrofsem Mifstrauen gegen das Mikroskop, und selbst Berzelius sprach noch in der vierten Auflage seines Lehrbuches (Bd. VIII, p. 84.) von den Angaben Latours und Schwanns als von wissenschaftlich-poetischen Fiktionen. Eine mit der schärfsten Lauge geschriebene anonyme Satyre (das enträthselte Geheimnifs der geistigen Gährung, Annal. der Pharm. 1839, p. 100) karrikirte die neue Lehre der Pilz- und Infusorien-Jäger mit feinem Witze, und mochte manchen Anhänger derselben schwanken machen. — Auf der andern Seite wollten viele Physiologen in dem Nachweifs der organischen Natur der Hefenkügelchen den entscheidenden Beweis gegen Liebigs Theorie erkennen; sie bedachten nicht, dafs der Schlufs cum hoc ergo propter hoc gegen die ersten Regeln der Logik sündigt; sie wollten nicht einsehen, dafs die Entstehung und Entwicklung von mikroskopischen Pflanzen und Thieren jeden Zersetzungsprocefs organischer Materie auffallend beschleunigen und modificiren könne, ohne defshalb nothwendig als erste Ursache dieses Processes zu wirken. Wenn, *wie* besonders Chemiker hervorheben, von allem materiellen Leben

fortdauernde Assimilation und Secretion, unaufhörliche Zerstörung und Reproduction vielleicht die allgemeinste Grundeigenschaft, der eigentliche Charakterzug ist, wenn in der Respiration eine durchaus allgemeine und in jedem Augenblick unentbehrliche Quelle nie unterbrochener Stoffumsetzung liegt, und wenn endlich gerade die lebensfrischesten Organe und die thätigsten Individuen am meisten Stoff verbrauchen, wen darf es dann Wunder nehmen, wenn in den primären Zellen, als wahren Prototypen der Organisation, diese Eigenschaft, sich selbst und damit auch die nächsten sie berührenden Materien in Umsetzung zu versetzen, in hohem Mafse sich vorfindet, ja vielleicht in einem die anderen Lebensäufserungen oft so zurückdrängenden Grade, dafs diese Zellen lange als todte, sich umsetzende, organische Materie angesehen werden konnten? Dieses an sich so begreifliche und durch Thatsachen unwiderlegliche Auftreten organischer Bildungen bei den Processen der Gährung und Fäulnifs kann demnach jetzt nur noch insofern ein Gegenstand des Streites seyn, als es sich darum handelt, ob diese Organismen, als blofse Zufälligkeiten, für die genannten Vorgänge an sich keine weitere Bedeutung haben, oder aber ob sie in solchem Kausalzusammenhang mit den Letzteren stehen, dafs sie als die erste und vorzügliche Ursache dieser Processe angesehen werden müssen. Die Entscheidnng hierüber kann nur das Resultat viel zahlreicherer Beobachtungen seyn, als sie die Wissenschaft bis jetzt in diesem Kapitel besitzt. Auch wird sich Gelegenheit geben, weiter unten darauf mit einigen Worten zurückzukommen.

Vor allem aber erschienen neue, gründliche Nachforschungen über die Hefe nothwendig, wenn irgend für weitere Untersuchuugen in diesen schwierigen Fragen sichere Ausgangspunkte gefunden werden sollten. Die chemische Literatur hat hierin lange nicht den Reichthum von Bearbeitungen vorzuweisen, wie die mikroskopische. Es existirten bisher eigentlich nur zwei umfassendere Arbeiten darüber, nemlich von Braconnot und von Quevenne.

Ersterer *) untersuchte das Verhalten der Weinhefe zu Reagentien, die Destillationsprodukte und Asche, die sie lieferte u. s. w., ohne zu allgemeineren Ansichten über ihre Constitution zu gelangen; die Weinhefe scheint auch hierzu wegen ihrer zahlreichen und zum Theil fast nicht wegzuschaffenden Beimengungen (so von Gerbsäure) gar nicht passend. Dagegen ist die, freilich auch viel neuere, Arbeit über die Bierhefe von Quevenne**) sehr gründlich, und zeichnet sich namentlich durch gleichzeitige Handhabung des Mikroskops, dieses auch für den Chemiker immer unentbehrlicher werdenden Instrumentes, aus. Seine Angaben über die Reactionen der Hefe fanden sich nach vorliegender Arbeit fast durchgängig genau, und ziemlich vollständig; dagegen gelingt es schon defshalb nicht, sich eine rationellere Vorstellung über die Hefe daraus zu bilden, weil Quevenne an der Möglichkeit der Elementaranalyse derselben, als einer fortdauernd variablen Substanz, verzweifelte.

Die zu beschreibenden Versuche beziehen sich auch fast durchgängig auf die Bierhefe, als das am leichtesten, reinsten und in gröfster Quantität zu erhaltende Ferment; nur nebenbei sey es bemerkt, dafs es z. B. auch gelang, aus anderen Fruchtsäften und Infusionen, so unter Anderem aus einem Infuse von Secale cornutum, ächte Hefenzellen zu erhalten, die sich von der Bierhefe in Nichts unterscheiden liefsen.

Zur Darstellung der reinen Hefensubstanz (wenn man so die in einem bestimmten Stadium ihrer Entwicklung oder Umsetzung fixirte, und damit ihrer weiteren Gährungserregenden Kraft beraubte Hefenzellen nennen will) wurde theils frische Ober- theils Unter-Hefe genommen, da sich weder im chemischen, noch mikroskopischen Verhalten ein irgend sicherer Unterschied zwischen beiden auffinden liefs. Die mit Bier, Hopfen-

---

*) Annal. de Chim. et phys. T. XLVIII, 59.

**) Journ. de Pharm. XXIV. S. 265.

resten u. s. w. verunreinigte Hefe (die aber kein Amylum enthielt, was oft derselben beigemischt wird) wurde zuerst mit vielem Wasser angerührt und absitzen gelassen, dann der gewaschene Absatz durch feine Leinwand nach Art der Stärkmehlgewinnung durchgebeutelt, so lange bis sie fast rein weifs, und das Waschwasser farb- und geschmacklos war; das Durchbeuteln beschleunigt die Reinigung sehr bedeutend, die aufserordentlich kleinen Hefenzellen gehen mit der gröfsten Leichtigkeit durch die Maschen des Gewebs, welches dagegen selbst die feinsten mechanischen Beimengungen sicher zurückhält; ein möglichst schnelles Auswaschen ist aber bei einer sich beständig verändernden, und nach Wegschaffung des Zuckers so leicht in faulige Gährung übergehenden Substanz in hohem Grade nothwendig. Das Waschwasser enthielt die Bestandtheile des Biers, etwas freie Säure und namentlich immer Ammoniaksalze. Die mit Wasser erschöpfte unlösliche Hefensubstanz, in welcher das Mikroskop durchaus nur die bekannten, bald runden, bald elliptischen Hefenzellen, zuweilen neben einzelnen aufserordentlich kleinen schwarzen Pünktchen, erkennen liefs, wurde nun mit kaltem und dann mit heifsem Weingeist so lange extrahirt, als sich dieser noch färbte; die ersten alkoholischen Auszüge waren hochgelb und enthielten Harz, einen bitteren Stoff (vom Hopfen her), flüfsiges und festes Fett. Nach dem Weingeist zog siedender Aether noch eine kleine Quantität eines gelblichen Oels aus. Die so gereinigten Hefenzellen stellten nach dem Trocknen bei 100° eine Substanz von dem Ansehen weifsen Mehls dar, ohne allen Geschmack und Geruch; die Hefenzelle schien dabei wenig verändert, nur etwas verkleinert; auch waren letzt in ihrem Inhalt statt eines vorher meist unverkennbaren Kernes, oft viele kleine Körner sichtbar, wie dieses granulöse Aussehen durch Einwirkung von Kali oder Essigsäure an der frischen Hefezelle nach einiger Zeit auch gewöhnlich herbeigeführt wird. Kali und Essigsäure zogen daraus eine Materie aus,

die sich wie die Proteïnsubstanzen verhielt, hinterliefsen aber die Zellmembran ganz unverändert; nur durch längeres Kochen mit starker Kalilauge konnte eine fast vollständige Lösung erhalten werden, aus welcher Säuren unverkennbar Schwefelwasserstoff entwickelten. Concentrirte Schwefelsäure färbte die Substanz braun; und löste sie endlich mit bräunlicher Farbe. Die gährungserregende Kraft war in dieser Substanz natürlich völlig erloschen; mit Wasser in offenen Gefäfsen stehen gelassen, gieng sie ziemlich langsam in stinkende Fäulnifs über, es entwickelten sich darin unter allmähliger Zerstörung der Hefenzellen zahlreiche Infusorien, ohne dafs es in mehreren Versuchen gelungen wäre, durch die so faulende Substanz Zucker in Alkohol umzuwandeln.

Die elementare Zusammensetzung der Hefenkügelchen war bisher durchaus vernachlässigt oder doch wegen sich ganz widersprechender Angaben so gut wie unbekannt. Die früheste Elementaranalyse davon fand sich von Marcet verzeichnet; er fand:

C	30,5
H	4,5
N	7,6
O	45,4.

Nach Marcet wurde bis in den letzten Jahren keine derartige Analyse derselben mehr gemacht, da selbst Quevenne bei der Hefe sie für unthunlich und werthlos besonders defshalb erklärte, weil es nicht möglich sey, dieselbe von Extractivstoffen, Oelen u. s. w. vollständig zu befreien. Erst in neuester Zeit wurden wieder Angaben über die elementare Zusammensetzung der Hefe veröffentlicht, so von Dumas und Mitscherlich. Ersterer *) nämlich fand:

*) Versuch einer chemischen Statik. 2. Ausgabe übersetzt von Vieweg. S. 88. Auffallenderweifse konnte ich in der 3. Originalauflage: Essai de stat. ch. Paris, 1844. die Stelle über die Hefe nicht mehr auffinden, sie war rein weggelassen.

C	50,6
H	7,3
N	15,0
O	27,0

und entwickelte hieraus sogar eine Formel, indem er, wie es scheint, die ganze Hefenzelle als Proteïnsubstanz betrachtet, in welcher zu einem Atom Eiweifs 2 At. Wasser und 3 At. Sauerstoff getreten wären.

Dagegen giebt Mitscherlich*), ebenfalls von der Bierhefe, folgende procentische Zusammensetzung:

C	47,0
H	6,6
N	10,0
S	0,6

etwas Phosphor, eine Spur fixer Basen, das Uebrige ist Sauerstoff.

Neue Analysen erschienen nach diesen grofsen Verschiedenheiten in den Resultaten ausgezeichneter Chemiker durchaus nothwendig, und selbst als sich im Verlaufe der Untersuchungen herausstellte, dafs die Hefenkügelchen aus wenigstens zwei Substanzen bestehen, schien doch eine Elementaranalyse der ganzen Hefenkügelchen, als primärer Zellen, von besonderem Interesse.

I. Ganz frische Oberhefe, auf die beschriebene Art gereinigt, bei 100° getrocknet, lieferte mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, nach Abzug der Asche die 2,5 pC. betrug, folgende Resultate:

0,383 Subst. gab. 0,697 Kohlensäure = 50,05 pC. C	C 50,05 — 49,84
0,225 Wasser = 6,52 „ H	H 6,52 — 6,70
0,464 „ „ 0,841 Kohlensäure = 49,84 „ C	N 11,84 — 12,44
0,280 Wasser = 6,70 „ H	O 31,59 — 31,02
0,314 gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,586 Platinsalmiak = 11,84 pC. N	100,00 - 100,00

*) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl. S. 370. u. f.

0,491 gaben mit Kupferoxyd in der Kohlensäureathmosphäre verbrannt

51 C.C.N bei 27″ 2‴, 5 und + 4° C.

Tension des Wasserdampfs bei 4° = 2‴, 2

27″ 2‴, 5
– 2‴, 2
27″ 0‴, 3.

51 C.C. bei 27″ 0‴ 3 und + 4° = 48,51 bei 28″ und 0°. dieses entspricht 12,44 pC. N.

II. Oberhefe aus einem anderen Fasse, zeigte nach derselben Reinigung, nicht sehr bedeutende Differenzen:

0,320 gaben nach der quantitativen Stickstoffbestimmung aus dem Gasvolumen

31 C. C.N bei 27″ 5‴ Bar. und + 9½° C. = 29,54 C.C. bei Normalbarometer und Thermometerstand (und nach Abzug der Spannkraft des Wasserdampfes bei 9½°.)

was 11,63 pC. Sticktoff entspricht.

III. Unterhefe, die bei einer Temperatur von 10° sechs Tage lang gestanden hatte, die ganz normalen Hefenzellen und keine Spur von stinkender Fäulnifs zeigte, gab nach Abzug der Asche, die hier 3,5 pC. betrug, folgende Resultate:

0,320 Grm. gaben 0,559 Kohlensäure = 48,03 C.

	0,180	Wasser	= 6,25 H		
0,5175 gaben	0,902	Kohlensäure	= 47,93 C	C 48,03	— 47,93
	0,312	Wasser	= 6,69 H	H 6,25	— 6,69
0,532 gaben	0,822	Platinsalmiak	= 9,80 pC. N	N 9,80	— 9,77
0,423 gaben	0,651	Platinsalmiak	= 9,77 pC. N	O 35,92	— 35,61
				100,00	- 100,00

IV. Dieselbe Oberhefe, die in Nro. I. etwa 12 pC. Stickstoff enthalten hatte, gab, nachdem sie mit etwas Bier bei 10° Temperatur eine Woche lang gestanden und viel Kohlensäure entwickelt hatte, viel weniger Stickstoff, nämlich:

0,4745 gaben 0,683 Platinsalmiak = 9,14 Stickstoff.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate, so fand sich in keiner Analyse ein Stickstoffgehalt, der dem von Dumas angegebenen (15 pC.) auch nur nahe käme; im Gegentheil schwankte der Stickstoff zwischen 9 und 12 pC. je nach dem Alter, der Art der Hefe u. s. w. Die weiter anzuführenden Versuche werden erweisen, dafs die Zellmembran der Hefenkügelchen stickstofffrei ist; sie stellt so zu sagen das Skelett derselben dar, ohne welches sie gar nicht gedacht werden können, und diese Beimengung mufs jedenfalls den Stickstoffgehalt der den Zelleninhalt bildenden Proteïnsubstanz herabdrücken; ganz entsprechend fand auch Marcet nur 7, Mitscherlich nur 10 pC. N. — Aufserdem scheint die Elementaranalyse die nicht constante Zusammensetzung der Hefe zu erweisen, die an der Luft und in Berührung mit Wasser sich beständig verändert und gewifs fast bei jeder Reinigung in einem verschiedenen Grade der Umsetzung aufgefafst und fixirt wird; mit der Abnahme des Stickstoffs fand sich auch eine Abnahme des Kohlenstoffs, was sich daraus gut erklärt, dafs wenn die kohlenstoffreichere Proteïnsubstanz verschwindet, der Kohlenstoffgehalt der Zelle überwiegend wird, dieser aber beträgt nach den alsbald folgenden Analysen nicht über etwa 45 pC. Schon seit lange ist bekannt, dafs bei Zusatz von überschüssigem Zucker aller Stickstoff der Hefe allmählig verschwindet, und der unlösliche Rückstand (sog. Hordein), der nicht mehr Gährung erregen kann, stickstofffrei ist; auch hat man vermuthet, dafs er dem Amylum ähnlich zusammengesetzt sey; Döbereiner hatte ferner nachgewiesen, dafs die geistigen Flüssigkeiten immer Ammoniaksalze enthalten. Braconnot freilich hatte in diesem Rückstand viel Stickstoff gefunden, aber er hatte die Weinhefe untersucht, in welcher eine Verbindung von Gerbstoff mit dem Proteïnkörper der Hefe enthalten zu seyn scheint. — Der Schwefelgehalt der reinen Hefenzelle war unbezweifelbar, aber sehr gering, so dafs eine quantitative

Bestimmung derselben sehr schwierig erschien. Die so aufserordentlich kleine Quantität von Schwefel in der Hefe liefs den Gedanken entstehen, ob sich nicht bei der geistigen Gährung Schwefelwasserstoff entwickele; um hierüber Gewifsheit zu erlangen, stellte der Verf. mit Dr. Döpping folgenden Versuch an: auf ein Fafs mit ganz frisch in lebhafte Obergährung versetztem Bier wurde ein unter zwei rechten Winkeln gebogenes starkes Glasrohr hermetisch befestigt, und dasselbe zuerst mit einem sehr grofsen Ballon in Verbindung gesetzt, in welchem die übersteigende Flüssigkeit sammt Schaum und Hefe vollständig zurückgehalten wurde; von da mufste die entweichende Kohlensäure mehrere 2 Fufs hohe, theils mit Quecksilberchlorid — theils mit Kupfervitriol-Lösung gefüllte Cylinder passiren; das nicht verschluckte Gas strich dann noch durch mehrere mit Kalkmilch versehene gröfsere Gefäfse; es überwand mit Leichtigkeit den hohen Druck und wurde endlich unter Wasser in Flaschen aufgefangen; auch nach vierstündigem Durchstreichen der reichlichsten Gasgemenge war in obengenannten Metalllösungen durchaus keine Farbenänderung oder gar Fällung wahrzunehmen, so dafs sicher keine Spur von Schwefelwasserstoff (oder auch Phosphorwasserstoff) sich entwickelt hatte; dagegen war mit vieler nicht vollständig absorbirter Kohlensäure in den Flaschen ein Gas in kleiner Menge erhalten worden, das von Kalilauge nicht absorbirt wurde, und sich nicht entzünden liefs; ein Licht brannte in ihm schwach fort; es war wohl nichts als atmosphärische Luft.

Der Schwefel der Hefe liefs sich am leichtesten nach Creuzburg's Methode nachweisen, indem man dieselbe mit Kali kochte, und dann in einem verschliefsbaren Gefäfse, worin ein mit kohlensaurem Bleioxyd bestrichener Papierstreif aufgehängt worden, mit einer Säure übergofs. Das Verpuffen mit Salpeter oder Kochen mit Königswasser gab weniger evidente Beweise seiner Gegenwart. — Ob freier Phosphor in der Hefe ist, mufs hier so

gut wie in den übrigen Proteïnkörpern, vorderhand unentschieden bleiben; die Asche, deren Menge oft bis 4 pCt. betrug, enthielt immer reichliche Mengen phosphorsauren Kalks und phosphorsaurer Bittererde; zuweilen auch Eisen und Spuren von Alkalien. —

Nach diesen Versuchen über die elementare Zusammensetzung der ganzen Hefenzelle handelte es sich darum, die sie *constituirenden näheren Bestandtheile zu trennen,* und isolirt zu untersuchen. Eine vorläufige Prüfung ihres Verhaltens zu Alkalien hatte gezeigt, dafs diese eine Substanz daraus aufnehmen, dagegen die Zellenhaut unversehrt zurücklassen. Dieses war ein Fingerzeig zu einer *Trennungsmethode des Inhalts von der Membran,* der nicht mifsachtet werden durfte, um so mehr, als ihn Payens Untersuchungen über die Darstellung reiner Cellulose noch zu bekräftigen schienen. Es wurde demzufolge die wie oben gereinigte Hefensubstanz mit sehr verdünnter Kalilösung wiederholt behandelt, und so, aber selbst nach vielen Tagen nicht ganz vollständig, eine stickstoffreiche Materie ausgezogen, die sich in allen ihren Eigenschaften an die Gruppe der Proteïnsubstanzen anschlofs; zu dieser Extraction ist höchst verdünntes Kali anzurathen, da selbst bei diesem eine geringe Ammoniakentwicklung aus der Hefe kaum ganz vermieden werden kann, indem der Proteïnkörper der Hefe, wenigstens zum Theil, durch seine aufserordentliche Neigung zum Zerfallen sich von anderen Materien derselben Gruppe unterscheidet, aus denen meist Kali in der Kälte kein Ammoniak entwickelt.

Der kalische Auszug hatte eine hellgelbe Farbe, und wurde durch alle Säuren flockig gefällt; nur Essigsäure löste beim Uebermafs den kaum entstandenen Niederschlag wieder auf; bei dem Zusatz von Säuren entwickelte sich aus der Kalilösung ein eigenthümlicher, an Schwefelwasserstoff erinnernder Geruch. Die mit Essigsäure oder Schwefelsäure gefällte Materie bestand im feuchten Zustand aus reinen weifsen Flocken, liefs sich schwie-

rig auswaschen und war nach dem Trocknen spröde, hornartig durchscheinend und gelb. Sie löste sich in Essigsäure vollkommen, und wurde daraus durch Ferro- und Ferridcyankalium gefällt; mit conc. Salzsäure wurde sie schön violett, doch nie rein blau; beim Kochen damit gab sie eine braune Flüssigkeit und schied braune Flocken aus. Bei 8tägigem fleifsigen Auswaschen liefs sich aus dem mit Schwefelsäure erhaltenen Präcipitat fast alle Säure answaschen, so dafs beim Kochen mit Königswasser sich nur noch Spuren von Schwefelsäure auffinden liefsen. Die bei 100° getrocknete Substanz war bernsteingelb; ihr Pulver wurde durch Erwärmen stark idioelektrisch; sie verbrannte fast ohne Rückstand, mit starkem Geruch wie verbrennendes Horn.

0,360 Grm. gaben	0,727 Kohlensäure	= 55,53 C	C	55,53 —	55,53
	0,243 Wasser	= 7,50 H	H	7,50 —	7,50
0,360 Grm. gaben	0,795 Platinsalmiak	= 14,01 N	N	14,01 —	13,75
0,300 Grm. gaben	0,650 Platinsalmiak	= 13,75 N	O	22,96 —	23,22
				100,00 -	100,00

Es stimmt dieser Erfund nicht zu reinem Proteïn, das mehr Stickstoff enthält; dagegen sehr nahe mit einer von Mulder im Bullet. des scienc. phys. etc. de Néerlande 1839 p. 31 gegebenen Analyse der Caseïnmodification aus der Buttermilch, worin Mulder

C	55,45
H	7,31
N	14,00
O	21,84

nebst etwas Schwefel und Phosphor fand.

In dem analysirten Hefenkörper dagegen war, schon nach seiner Gewinnung zu schliefsen, kein Schwefel mehr vorhanden. Es bleibt unentschieden, ob der vergleichungsweise niedere Stickstoffgehalt eine Folge der geringen Ammoniakentwicklung ist, die, wie oben angeführt, schon sehr verdünntes Kali in der

Kälte aus der Hefenzelle bewirkt, oder ob wir hier eine eigenthümliche Modification des Proteïns vor uns haben.

Der mit einer Mineralsäure ausgefällte kalische Auszug war immer noch gelb gefärbt, und gab beim Abdampfen und Reinigen von dem Kalisalz ein gelbbraunes Extract, dessen Natur seiner geringen Menge wegen nicht weiter erforscht wurde, und das vielleicht als Zersetzungsproduct aus dem Proteïnkörper durch die Gährung oder aber durch Kali hervorgerufen, anzusehen ist. Einmal wurde in der mit Säure versetzten und über dem Niederschlag stehen gelassenen, klaren Flüssigkeit nach einigen Tagen Trübung beobachtet, und das Mikroskop zeigte darin ganz ähnliche (vegetabilische?) Bildungen, wie sie Andral und Gavarret*) in mehreren albuminösen und angesäuerten Flüssigkeiten entstehen sahen, und unter dem Namen Penicillium glaucum die manigfaltigsten Formen zusammengefafst haben; auch in vorliegendem Falle waren diese Neubildungen nicht im Stande Zuckerwasser in Gährung zu bringen.

Wenn sich der Zelleninhalt den Proteïnkörpern anschliefst, so nähert sich die *Zellmembran* der Hefenzellen in ihrem chemischen Character der Gruppe des Amylum oder der Cellulose, ein Verhalten, das sehr für ihre Pflanzennatur spricht, und sie von den thierischen Zellen ferne rückt. Die Hefenzellhaut ist ausgezeichnet durch die Festigkeit, mit der sie selbst sehr energischen chemischen Agentien widersteht. Concentrirtes Kali greift sie nur schwer an, nur concentrirte Mineralsäuren (aber nicht Salzsäure) zerstören sie, dagegen ist Essigsäure ohne allen Einflufs auf sie, scheint sie nur insofern schrumpfen zu machen, als die Säure durch Endosmose sie durchdringt und den Zelleninhalt auflöst oder herauszieht. Es ist sehr schwierig, sie ganz von einem Rückhalt an obengenanntem Proteïnkörper zu befreien, doch gelang es, sie so weit zu reinigen, dafs sie bei der directen

*) Annal. de Chim. Août 1843.

Stickstoffbestimmung nur noch ½ pC. Stickstoff ergab. Nach achttägigem Behandeln mit immer neu aufgegossenem wässerigen Kali wurde sie mit Essigsäure und dann mit Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser noch beim Verdampfen einen Rückstand liefs; es wurde so weit gebracht, dafs die Asche der Substanz nur kaum noch alkalisch reagirte. Die frische, feuchte Zellmembran hat ein schmutzig weifses Ansehen; das Mikroskop erkennt darin deutlich die ausgewaschenen Bälge, aber diese selbst sind unversehrt, sie werden durch Jod rein gelb, ohne Spur einer blauen Färbung. Getrocknet wird dieselbe hellgelb, sehr schwierig pulverisirbar, verbrennt ohne ammoniakalischen Geruch mit Hinterlassung einer oft rein weifsen, oft etwas bräunlichen Asche, die 1 pC. betrug.

Die Elementaranalyse mit chromsaurem Bleioxyd ergab:

0,386 bei 100° getrocknet, gaben	0,638 Kohlensäure	= 45,45	C
	0,239 Wasser	= 6,87	H
		= 47,68	O
		100,00.	

Mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali:

0,550 gaben	0,902 Kohlensäure	= 45,09	C
	0,327 Wasser	= 6,60	H
		48,31	O
		100,00.	

Zwei Analysen mit Kupferoxyd allein gaben zu wenig Kohlenstoff.

Diese Resultate stellen die Zellmembran der Hefe dem Skelett der Flechten nahe, welches nach Heldt und Rochleder *) im Mittel aus fünf Analysen:

C 46,08
H 6,67
O 47,25

*) Diese Annal. XLVIII p. 17.

besteht. Noch annähernder sind diese Resultate zu dem Skelett mancher holzartigen Schwämme, mit deren Untersuchung ich in Gemeinschaft mit Dr. Doepping gegenwärtig beschäftigt bin, und dessen Kohlenstoff meist um 45,0 — 45,5 pC. schwankt. Da übrigens eine ganz vollständige Befreiung von dem letzten Proteïnrückhalte fast unmöglich schien, so könnte immer der Kohlenstoffgehalt in diesen Analysen etwas zu hoch gefunden worden seyn, und er würde dann bei geringer Verminderung (um nicht ganz 1 pCt.) mit dem der Cellulose und des Amylums übereinstimmen. Letzteres, nämlich eine sog. Isomerie mit der Stärke, könnte aus folgendem Versuch noch wahrscheinlicher gefolgert werden: wird nämlich die reine Zellmembran der Hefe mehrere Tage lang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird ein Theil davon gelöst; die Lösung wird, abgedampft und erwärmt, verkohlt; sie reducirt mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, beim Erhitzen dieses sehr schön zu rothem Oxydul, endlich giebt sie, mit Hefe versetzt, eine reiche Kohlensäureentwickelung; es zeigt sich also hier das paradox erscheinende Resultat, dafs *aus der Hefe*, die den Zucker zersetzt, leicht *selbst Zucker gebildet werden kann.* Doch darf dieses weniger auffallen, seit Piria eine Gährung beschrieben hat, wobei Zucker gebildet wird (aus Salicin mit Emulsin).

Ueber den *Ursprung* der Hefenzellen wurden verschiedene Versuche angestellt, ohne ein entscheidendes Resultat zu gewinnen. Ich erlaube mir nur auf die Anwesenheit kleiner Kügelchen in vielen Mehlsorten hinzuweisen, die durch Jod nicht blau werden, und der Form und dem Ansehen nach den Fermentkügelchen auffallend gleichen; doch fanden sich in einem filtrirten, völlig klaren, und mit Papier bedeckten Malzauszug, der frisch durchaus keine Zellen enthielt, nach mehreren Tagen Trübung und entschiedene Bildung von Hefenzellen; eben so in einem mit Zucker versetzten Auszug von Secale cornutum. Nie gelang es mir, weder entschieden eine Knospenbildung, noch ein

Platzen der Hefenzellen und Ergiefsen ihres Inhalts wahrzunehmen; ja es gelang mir letzteres nicht einmal durch das Compressorium hervorzubringen. Auch die, allerdings oft seltsame, fadenförmige, ästige und anderartige Aneinanderreihung der Hefenzellen erschien mir durchaus als ein Spiel des Zufalls, wogegen sie von Andern für den Uebergang in höhere Pflanzen gehalten wird, so von Turpin, der aus der Torula cerevisiae durch Knospenbildung und Weiterentwickelung mikroskopische Pflänzchen höherer Art sich entwickeln läfst. Die erste Entstehung dieser Zellen bleibt immer noch ein Räthsel, und die Frage der generatio aequivoca und immer noch stattfindenden Urzeugung, ist vielleicht ihrer Entscheidung so ferne als je; die Versuche von Schulze, Schwann, und die neuesten von Helmholz *), scheinen zu erweisen, dafs bei blofsem Zutritt von durchgeglühter Luft zu Fruchtsäften keine geistige Gährung und Hefenbildung entstehe, lassen aber noch viele Zweifel übrig.

Mit vollem Recht hat man neuester Zeit wieder hervorgehoben, wie wenig eine strenge Grenze zwischen anorganischer und organischer Natur zu ziehen sey; man hat ausgesprochen, dafs der erste Akt der Zellenbildung ein unorganischer, eine Präcipitation oder Unlöslichwerden irgend eines Moleküls seyn müsse, um welches dann durch eigenthümliche Anordnung der Zellenkern, die Zellmembran sich bildet. Zum Entstehen primärer Zellen gehören, nach Schleiden, stickstofffreie und stickstoffhaltige Substanzen, wie wir sie beide in allen Fruchtsäften finden. Der erste Anfang des Organischen ist nicht zu bestimmen. Für die von Schwann hervorgehobene Analogie zwischen Krystall und Zelle, möchte Verf. namentlich noch einen weiteren Vergleichungspunkt darin finden, dafs eben derselbe Forscher (Gay-Lussac), der die Nothwendigkeit des Zutretens wenigstens

*) Archiv für Physiol. von Müller. 1843.

einer Sauerstoffblase zu den Fruchtsäften erwies, wenn diese gähren (und Hefenzellen bilden) sollen, auch in, nur zu wenig bekannten, Versuchen *) fand, dafs in concentrirten Salzlösungen im vacuo oft durchaus keine Krystalle anschiefsen, die sich dagegen durch Zutritt von nur sehr wenig Luft sogleich bilden. Die wirkliche Entstehung der Hefenzellen in geeigneten Flüssigkeiten und unter den günstigen Verhältnissen, scheint bis jetzt mindestens eben so wahrscheinlich, als die entgegengesetzte Theorie, die nur ihre Keime in jenen Flüssigkeiten den zur Entwickelung geeigneten Ort finden läfst; eben so beruht vielleicht die Vermehrung der Hefe in gährungsfähigen Flüssigkeiten nicht auf der Multiplication der zugesetzten, sondern auf der fortdauernden Neubildung von Hefenzellen. Noch liefse sich fragen, woher zunächst die Substanz der Zellmembran herzuleiten sey? ob aus Zucker, ob aus Gummi, ob durch Zersetzung von Protein und Austreten von Ammoniak? Alle diese Fragen sind jetzt erst in aller Schärfe möglich, und eine Aufgabe neuer Forschungen.

Der Streit, ob die Hefenzellen zu den *Pflanzen* oder *Thieren* gehören, erscheint ganz werthlos. Die ersten Beobachter derselben, so Desmazières **) erklärten sie für Thiere, letzterer betrachtete sie als animalcule monade, und taufte sie Mycoderma cerevisiae. Die angegebene, stickstofffreie Zellmembran spricht sie eher den Pflanzen zu, wo es dann wiederum gleichgültig ist, ob man sie zu den Pilzen oder Algen rechnet; offenbar stehen sie dem Protococcus u. A. am nächsten. Mit vielem Grund aber könnte man vielleicht als *ganz besondere Klasse die primären Zellen* ansehen, die vielleicht den niedersten Thierbildungen so nahe stehen als den Pflanzen, ohne zu einem von beiden zu gehören; namentlich scheinen die chemischen Verhältnisse, unter welchen sich derartige Zellen bilden, sehr abweichend von den Gesetzen

---

*) Annal. de Chim. T. LXXXVII p. 233 u. f.

**) Annal. des scienc. nat. T. X, p. 42.

für die Entwickelung pflanzlicher oder thierischer Organismen. Auf der andern Seite darf man freilich auch nicht die Gesetze höherer Organismen in aller Strenge auf diejenigen der niedersten anwenden (Infusorien, die Sauerstoff aushauchen, Wöhler, Morren). Sind die Stärkekügelchen Pflanzen, sind die Blutkügelchen oder Spermatozoiden Thiere?

Ueber die *Wirkungsweise* der Hefe hat der Verf. noch einige Versuche angestellt, die Hr. Prof. Liebig zu bestätigen die Güte hatte. Wird nämlich frische Bierhefe mit *Wasserstoffsuperoxyd* zusammengebracht, so entwickelt sie daraus sehr schnell eine Menge Sauerstoff; ebenso zersetzt sie den Wasserstoffschwefel, die jenem analoge, so leicht umsetzbare Substanz, bei geringem Schütteln sehr lebhaft. Wurde dagegen die Hefe ausgekocht, so hatte diese Wirkung ihr Ende erreicht. Amygdalin wurde durch Hefe nicht zersetzt. Hefe, die schon (aber erst seit etwa 24 Stunden) in stinkende Fäulnifs übergegangen war, liefs sich durch Zuckerzusatz wieder darin hemmen, indem jetzt aller Geruch verschwand, sich blofs noch Kohlensäure entwickelte; wenn aber die Fäulnifs schon länger gedauert hatte, schien der Zucker nicht mehr zersetzt zu werden, die Entwickelung übel riechender Gase dauerte fort. Jedes Ferment scheint seine Phasen zu haben, in denen allen es in Umsetzung, aber in verschiedener Art begriffen ist; je nach der Epoche der Umsetzung scheint nun dasselbe Ferment verschiedene Spaltungen anderer complicirter Atome zu veranlassen, worauf besonders von Frémy hingewiesen worden ist. In Betreff der Mittel, die die *zymomotorische Kraft der Hefe aufheben* oder vermindern, ist den Angaben von Quevenne fast nichts beizufügen; nur möge, im Widerspruch mit einem allgemeinen Vorurtheil, hervorgehoben werden, dafs, wie auch Quevenne fand, selbst eine starke Lösung arseniger Säure die Gährung durchaus nicht aufhebt, kaum verlangsamt, ohne dafs daraus ein sicherer Schlufs gegen die belebte Natur der Hefe gezogen werden dürfte; denn auch nach

der anderen Gährungstheorie sollte arsenige Säure die Gährung aufheben, indem er den organischen Materien den Character der Unverwesbarkeit oder Unfähigkeit zu faulen mittheilte. (Vgl. Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agric. etc. 5te Aufl. p. 463), bei der stinkenden Fäulnifs der Hefe findet eine Zerstörung ihrer Häute statt, es bilden sich Infusorien und zahllose unendlich kleine Moleküle, wie bei allem letzten Zerfallen organischer Bildungen.

Am Schlusse der vorliegenden Untersuchungen, die der Verfasser im Winter 1843 im Laboratorium zu Giefsen angestellt hatte, erhielt derselbe die ersten Hefte von Mulder's physiologischer Chemie; es befindet sich darin (pag. 50) eine kurze Angabe einer Hefenuntersuchung, wornach Mulder auf ganz verschiedenem Wege zu ähnlichen Resultaten in Bezug auf die Constitution der Bierhefe gekommen ist; Mulder überzeugte sich ebenfalls von der Zellennatur der Hefenkügelchen; dagegen giebt er als Zelleninhalt eine Substanz an, die durch Kochen mit Wasser leicht in Proteïnsuperoxyd soll übergeführt werden können; die Zellmembran hat er ganz stickstofffrei erhalten und darin:

C 45,01
H 6,11
O 48,48

gefunden, woraus er eine Formel berechnet, die 44,92 pC. C voraussetzt. Leider stehen dem Verf. die Details dieser Untersuchungen noch heute nicht zu Gebote, da sie bis jetzt blofs in holländischen Journalen veröffentlicht worden zu seyn scheinen. Die Differenzen in der Schilderung des Proteïnkörpers der Hefe nach Mulder erklären sich aus seiner ganz verschiedenen Darstellung (Mulder zog mit Essigsäure aus und fällte mit kohlensaurem Ammoniak); er fand so nur 54,35 C, dagegen 16 pC. N. Bei dem Vorgang der Umsetzung der Hefe bei der Gährung, nimmt Mulder eine endosmotische Durchdringung der Proteïnsubstanz durch die Zellmembran heraus an, welch' erstere sich durch ihren hohen Grad von Zersetzbarkeit auch nach Mulder auszeichnet.

Ueber das Leinöl, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften und seine Oxydationsproducte;

von Dr. *F. Sacc.*

Das Leinöl, dessen ich mich bei meinen Versuchen bedient habe, war aus dem Samen des verflossenen Jahres kalt ausgeprefst worden. Es besafs eine schöne, lebhaft gelbe Farbe nnd war etwas dicker als das gewöhnliche Leinöl. Sein Geschmack war fade, aber sehr schwach.

Das Leinöl gesteht nicht, selbst nicht bei sehr starker Kälte. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether, unlöslich in Wasser und leichter als dieses.

Es verseift sich sehr leicht mit den Alkalien, mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd.

Bei der Destillation in geschlossenen Gefäfsen liefert es, ohne in's Sieden zu gerathen, eine reichliche Menge weifser Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte zu einer klaren, farblosen, ölartigen Flüssigkeit condensiren, deren Geruch an frisches Brod erinnert. Die Entwickelung dieser Dämpfe hört plötzlich auf, das Oel geräth in's Sieden, es bläht sich heftig auf, an seiner Oberfläche bildet sich ein Häutchen, welches platzt; von diesem Augenblicke an gehen stets brauner gefärbte Producte über, bis sich das Oel in eine gelatinöse caoutschukartige Masse verwandelt hat. Alle diese bemerkenswerthen Producte werden den Gegenstand einer anderen Abhandlung ausmachen.

Behandelt man Leinöl mit salpetriger Säure, so wird es roth und zähe, aber es bildet sich keine Spur von Elaïdin.

Durch Einleiten eines Stromes schwefliger Säure wird seine gelbe Farbe heller. Es setzen sich einige leichte Flocken ab, welche nichts anderes als Gyps sind, herrührend von dem Kalke, den das Oel stets in grofser Menge suspendirt enthält.

Es war mir, auch bei Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln, welche Hr. **Fremy** in seiner Abhandlung über die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf die fetten Körper angegeben hat, niemals möglich, beim Vermischen von Leinöl mit concentrirter Schwefelsäure den Anfang einer Zersetzung zu vermeiden. Die Schwefelsäure coagulirt zuerst alles Oel, mit dem sie in unmittelbare Berührung kommt. Die Mischung nimmt eine Purpurfarbe an, welche in Violett übergeht und sobald die Masse ganz schwarz geworden ist, entwickeln sich reichliche Mengen von schwefliger Säure und Ameisensäure. Sobald die heftige Action nachgelassen hat, erhält man eine schwarze, zähe Masse, welche sich in lange Fäden ziehen läfst, welche Eigenschaften sie auch nach dem Kochen mit Wasser beibehält. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol, aus welchem sie sich bei dem Abdampfen unverändert wieder ausscheidet. Die Alkalien verwandeln sie mit Leichtigkeit in eine schöne, gelatinöse, lichtgelbe Seife.

Beim Verseifen mit Natron liefert das Leinöl eine schöne Seife von gelber Farbe und eigenthümlichem, faden Geruch. Zersetzt man diese Seife mit Chlorwasserstoffsäure, so scheiden sich fette Säuren in sehr beträchtlicher Menge ab, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Oeles sammeln, das sich bald mit langen glänzenden, verflochtenen Nadeln erfüllt, welche, wie wir weiter unten noch ausführlicher darthun werden, nichts anderes als reine Margarinsäure sind. Die flüssige Säure, in welcher die Margarinsäurenadeln schwimmen, ist Oelsäure; man trennt sie von der Margarinsäure durch Filtration bei möglichst grofser Kälte. Ohne diese Vorsicht erleidet man einen aufserordentlichen Verlust an dieser Säure.

Bei gelinder Wärme mit Wasser und Bleioxyd behandelt, liefert das Leinöl eine schöne hellgraue, schmierige Seife und eine grofse Menge Glycerin. Schüttelt man die Seife mit Aether,

so löst sich alles ölsaure Bleioxyd auf; was zurückbleibt, ist unreines, margarinsaures Bleioxyd.

Die ätherische Lösung des ölsauren Bleioxyds verharzt sich rasch mit dem Verdampfen des Aethers; es fällt ein weifses, basisches Salz zu Boden, über welchem sich ein saures, gelatinöses, durchsichtiges Salz von rothbrauner Farbe befindet, dessen Geruch an das Oel erinnert. Diese freiwillige Zersetzung des ölsauren Bleioxyds nöthigt bei der Analyse ganz besondere Vorsichtsmafsregeln zu gebrauchen. Die Analyse liefert übrigens niemals Resultate, welche vollkommen unter einander stimmen, welches offenbar von der geringen Homogenität der Masse herrührt, in welcher Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung auf sehr ungleiche Weise vertheilt seyn müssen. Man trocknet am besten niemals mehr von der Lösung des Bleisalzes ein auf einmal, als zu einer vollständigen Analyse nöthig ist. Auf diese Weise erhält man Zahlen, welche unter einander stimmen und sich wahrscheinlich auch der Wahrheit, so viel als möglich, nähern.

Läfst man ölsaures Bleioxyd in dünnen Schichten auf Holz eintrocknen, so bildet es keinen firnifsartigen Ueberzug, sondern löst sich, ähnlich wie Gummi, in Schuppen ab, weil ihm das Princip fehlt, welchem der Leinölfirnifs seine Haltbarkeit verdankt. Dieses Princip ist die Margarinsäure, welche vermöge ihrer Fettigkeit den Leinölfirnissen die charakteristische Geschmeidigkeit erhält.

Wenn man das ölsaure Bleioxyd in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die erhaltene Säure mit heifsem Wasser auswascht und in Aether aufnimmt, den man so schnell als möglich wieder verdunstet, so erhält man eine orangegelb gefärbte Oelsäure, welche viel weniger flüssig ist als die gewöhnliche, und 1 Aeq. Sauerstoff mehr enthält.

Es ist jedoch vortheilhafter, das Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoffsäure zu zersetzen, die Säure in Aether aufzunehmen und denselben so schnell als möglich zu verdampfen. Auf diese

Weise erhält man eine sehr flüssige, hellgelbe, geruchlose Oelsäure, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Oelsäure besitzt und bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0,3044 Grm. Oelsäure gaben 0,8310 Grm. Kohlensäure und 0,2928 Grm. Wasser.

II. 0,2676 Grm. Oelsäure gaben 0,7315 Grm. Kohlensäure und 0,2577 Grm. Wasser.

	I.		II.		Mittel
Kohle *)	75,459	—	75,560	—	75,509
Wasserstoff	10,643	—	10,650	—	10,646
Sauerstoff	13,898	—	13,790	—	13,844
	100,000	—	100,000	—	99,999.

Diese Zahlen führen mit Zugrundelegung des aus dem Bleisalze = 4425,7 gefundenen Atomgewichtes zu der Formel:

$$C_{46}\ H_{39}\ O_{6},$$

welcher folgende Procente entsprechen:

Kohle	76,03
Wasserstoff	10,74
Sauerstoff	13,23
	100,00.

Die eben angegebene Formel drückt das Hydrat der Oelsäure aus; die Zusammensetzung der wasserfreien Oelsäure ist:

$$C_{46}\ H_{38}\ O_{5}$$

und unterscheidet sich von der von Hrn. Varrentrapp **) für die aus andern fetten Körpern erhaltene Oelsäure aufgestellten Formel:

$$C_{44}\ H_{39}\ O_{4}$$

durch 2 Aeq. Kohle und 1 Aeq. Sauerstoff, welche sie mehr und 1 Aeq. Wasserstoff, welches sie weniger enthält. Da jedoch Hr. Varrentrapp seine Resultate nach dem alten Kohlenstoffatomgewichte berechnet hat, so reducirt sich die Differenz in

*) C = 75, H = 12,5.

**) Diese Annal. Bd. XXXV S. 196.

der Anzahl der Kohleaequivalent auf 1 Aequivalent. Diese Differenz, sowie der Sauerstoffüberschufs und die geringere Anzahl der Wasserstoffaequivalente reichen jedoch hin, um die Oelsäure des Leinöls als einen neuen, von der Oelsäure anderer Fette verschiedenen Körper zu charakterisiren, so dafs die Analyse in diesem Falle bestätigte, was die Praxis schon lange hatte voraussehen lassen.

Der in Aether unlösliche oder wenigstens schwer lösliche Theil der Bleiseife besteht aus einem halbfesten Gemenge von margarinsaurem und etwas basisch ölsaurem Bleioxyd. Man zersetzt dieses Gemenge in der Wärme mittelst Chlorwasserstoffsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt auf ihrer Oberfläche eine geruchlose Substanz von glänzendem, krystallinischem Bruch, welche Margarinsäure ist, verunreinigt mit Spuren von anhängender Oelsäure. Man löst sie wiederholt in Alkohol, in welchem sie in dem Maafse weniger löslich ist, als sie reiner wird, und erhält sie endlich in kleinen, völlig farblosen Krystallen, welche sich Anfangs sternförmig um ein gemeinschaftliches Centrum vereinigen, sich dann aber zu blumenkohlartigen Massen vereinigen, an welchen sich keine krystallinische Textur mehr erkennen läfst. Im Wasserbade geschmolzen, stellt diese Säure eine schön weifse, perlmutterglänzende, sehr brüchige Masse dar, deren Inneres aus grofsen, schönen Krystalllamellen besteht.

Das margarinsaure Natron krystallisirt aus einer siedenden Lösung, welche überschüssigen Alkohol enthält, beim Abkühlen in sehr schönen kleinen, seideglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln. Wenn nicht genug Alkohol vorhanden ist, um die ganze Menge des Salzes aufzulösen, so schlägt sich ein Theil desselben beim Abkühlen in Gestalt einer homogenen, gelatinösen, opalisirenden Masse nieder, welche sich, sobald man sie mit einer hinreichenden Menge Alkohol schüttelt, in einen Brei von Krystallen verwandelt.

Das margarinsaure Silberoxyd, dargestellt durch Fällung

einer Auflösung von margarinsaurem Natron in absolutem Alkohol mit einem Ueberschufs von Silbernitrat, schlägt sich in Gestalt einer opalisirenden, sehr voluminösen Gallerte nieder, welche zwischen Fliefspapier ausgeprefst und dann im Wasserbade getrocknet, sich in eine feste Masse von weifser Farbe mit einem Stich in's Rosenrothe verwandelt; beim Erhitzen in einem Tiegel schmilzt sie zuerst, alsdann wird sie zersetzt; es entwickelt sich eine reichliche Menge von Dämpfen, welche sich zu einem dunkelbraunen Liquidum verdichten, während metallisches Silber zurückbleibt. Auf diese Weise wurde das Atomgewicht der wasserfreien Margarinsäure im Mittel zu 3354,70 gefunden.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0,3978 Grm. Substanz gaben 0,7900 Grm. Kohlensäure, 0,3100 Grm. Wasser und 0,1183 Grm. Silberoxyd.

In 100 Theilen:

Kohle	54,14
Wasserstoff	8,64
Sauerstoff	7,84
Silberoxyd	29,38
	100,00,

welche Zahlen der Formel:

$$C_{34}\ H_{33}\ O_3 + Ag\,O$$

entsprechen. Diefs ist aber die Zusammensetzung des margarinsauren Silberoxyds.

Das reine Säurehydrat schmilzt genau bei 60°. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1652 Grm. Substanz gaben 0,4591 Grm. Kohlensäure und 0,1838 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohle	75,78
Wasserstoff	12,46
Sauerstoff	11,76
	100,00.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$C_{34}\ H_{34}\ O_4$$

oder vielmehr $C_{34}\ H_{33}\ O_3 + HO$,

welches auch die des gewöhnlichen Margarinsäurehydrates ist.

Die Identität der Margarinsäure aus dem Leinöl, mit der aus andern fetten Körpern erhaltenen, schon hinlänglich bewiesen durch die Analyse, wird über jeden Zweifel erhoben durch die Untersuchung der durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildeten Oxydationsproducte, auf welche wir sogleich zurückkommen werden.

Eine leichte Methode, die Margarinsäure aus dem Leinöl darzustellen, besteht darin, das Oel mit Kalilauge zu verseifen; man erhält eine weiche, hellgelbe Seife, welche nach dem Ausscheiden mit Kochsalz eine schöne, feste Natronseife liefert, die einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch besitzt. Man läfst sie abtropfen, vertheilt sie halb trocken, so viel wie möglich, und bringt sie in dünnen Schichten an einen luftigen Ort von gelinder Temperatur. Die Seife, welche einen Ueberschufs von Alkali enthält, absorbirt mit Begierde Sauerstoff aus der Luft, wird gelb und trocken. Nach Verlauf von zwei oder drei Wochen wirft man sie in einen Ueberschufs mit Wasser verdünnter siedender Kalilauge. Sie löst sich alsbald auf und die Flüssigkeit nimmt dabei eine so dunkelbraunrothe Farbe an, dafs sie schwarz erscheint. Man scheidet die Seife nunmehr durch Kochsalz, wobei der gröfste Theil der färbenden Materien in der Mutterlauge bleibt. Es genügt, die Seife zwei- bis dreimal auf die angegebene Weise zu behandeln, um sie beinah weifs zu erhalten. Man zersetzt sie nun mittelst Chlorwasserstoffsäure; auf der Oberfläche der erkalteten Flüssigkeit sammelt sich die Margarinsäure, welche man durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigt.

Giefst man einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure in die rothen alkalischen Mutterlaugen, aus welchen das margarin-

saure Salz abgeschieden worden ist, so erhält man ein braunes, schmieriges Harz, identisch mit demjenigen, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure bildet; es kann nur ein Oxydationsproduct dieser Säure seyn; denn wir sehen sie bei der Entstehung dieses Harzes, welches den Uebergang zur Korksäure bildet, vollständig verschwinden.

Das Glycerin, welches man in grofser Menge aus dem Leinöl erhält, besitzt dieselben Eigenschaften, welche dem aus andern fetten Körpern dargestellten angehören.

Constitution des Leinöls.

Meine Versuche haben also die Gegenwart von Margarinsäure, Oelsäure und Glycerin in dem Leinöl dargethan. Was insbesondere die letztere Substanz anbelangt, so hat Hr. Prof. Liebig die Formel:

$$2\ C_3\ H_2\ O + 4\ HO$$

für dieselbe aufgestellt, indem er die Verbindung:

$$C_3\ H_2\ O$$

als das Radical derselben betrachtet. Meine Versuche führen auch zu dieser Formel, als der einzig wahren. In dem Folgenden ist daher immer diese Formel zu Grunde gelegt.

Bei der Analyse des rohen Leinöls wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,2871 Grm. Substanz gaben 0,8218 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Grm. Wasser.

II. 0,2604 Grm. Substanz gaben 0,7462 Grm. Kohlensäure und 0,2601 Grm. Wasser.

In Procenten:

	I.		II.		Mittel
Kohle	78,05	—	78,18	—	78,11
Wasserstoff	10,83	—	11,09	—	10,96
Sauerstoff	11,12	—	10,73	—	10,92
	100,00	—	100,00	—	99,99.

Aus diesen Zahlen läfst sich für das Leinöl die Formel:

$$C_{1056}\ H_{870}\ O_{108}$$

ableiten, welche folgende Zusammensetzung in 100 Thl. verlangt:

Kohle	77,92
Wasserstoff	10,58
Sauerstoff	11,50
	100,00.

Wenn man 2 Aeq. margarinsaures und 20 Aeq. ölsaures Acrolein addirt, indem man, wie bemerkt, für letzteres die Zusammensetzung:

$$C_3\ H_2\ O$$

zu Grunde legt, so erhält man folgende Formel:

$$2\ (C_{34}\ H_{33}\ O_3,\ C_3\ H_2\ O) = C_{74}\ H_{70}\ O_8$$
$$20\ (C_{46}\ H_{38}\ O_5,\ C_3\ H_2\ O) = C_{980}\ H_{800}\ O_{120}$$
$$C_{1054}\ H_{870}\ O_{128}.$$

Diese Formel repräsentirt 1 At. Leinöl + 20 At. Sauerstoff. Der Sauerstoffüberschufs kann nur von der grofsen Begierde herrühren, mit welcher die Oelsäure dieses Element absorbirt und welche so grofs ist, dafs, in offenen Flaschen stehen gelassen, ihre Oberfläche sich schon nach wenigen Stunden verharzt. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so wird es nicht unwahrscheinlich, dafs die Oelsäure in dem Leinöl mit der Formel:

$$C_{46}\ H_{38}\ O_4$$

existirt, welche in diesem Fall der wahre Ausdruck für die wasserfreie Säure seyn würde.

Wenn die entwickelte Formel auf's genaueste die Zusammensetzung des Leinöls ausdrückt, welches ich bei meinen Versuchen anwandte, so darf man nicht vergessen, dafs sie für altes oder heifs ausgeprefstes Leinöl sich gewifs modificiren wird.

Oxydationsproducte des Leinöls.

Die schönen Arbeiten der Herren Laurent und Bromeis veranlafsten mich, auch die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Leinöl einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Man mischt 1 Theil Leinöl mit 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure des Handels, der man ihr vierfaches Volumen Wasser zugesetzt hat, in einer Porcellanschale, welche wenigstens die doppelte Menge der Mischung fafst. Beim gelinden Erwärmen über einem mäsfigen Kohlenfeuer nimmt die Mischung eine schöne rothe Farbe an; bei längerer Einwirkung geräth dieselbe in ein leichtes Aufwallen, die Gasblasen platzen an der Oberfläche des Oels, ohne sie zu heben; es entwickeln sich keine Dämpfe von salpetriger Säure. Nunmehr fängt das rothe Oel an aufzuschwellen und ohne seine Farbe zu verändern, verwandelt es sich plötzlich, unter reichlicher Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe, in eine Masse von membranenartiger Consistenz, sehr zähe, elastisch, von seideartigem Ansehen, und durchsetzt von grofsen, mit salpetriger Säure erfüllten Zellen. Diese Substanz erhebt sich kuppelförmig über die Salpetersäure, und würde sich ihrer Wirkung vollständig entziehen, wenn man sie nicht in kleine Stücke zerrisse und mit derselben wieder in Contact brächte. Nach und nach wird sie gelb, indem sie eine schmierige, harzartige Beschaffenheit annimmt. Trotz dieser Veränderung fährt das Oel fort sich aufzublähen, so lange die Oxydation dauert.

Beim Erkalten erhärtet die schmierige Masse zu einem hellgelben Harze, in welchem man einige krystallinische Schuppen bemerkt. Aus der Flüssigkeit, welche über demselben steht, krystallisiren in grofser Menge Oxalsäure und Korksäure heraus. Schmilzt man das Harz, um es zu reinigen, wiederholt mit Wasser und löst es dann in siedendem Alkohol, so krystallisirt nach dem Abkühlen Margarinsäure in (zu der angewandten Menge) verhältnifsmäfsig geringer Quantität. Die schmierig orangegelbe Masse, welche in Auflösung bleibt, ist veränderte Oelsäure. Ich werde auf ihre Zusammensetzung zurückkommen, wenn ich von den Oxydationsproducten der Oelsäure sprechen werde, ich begnüge mich hier noch zu bemerken, dafs sie leicht erkennbar ist an der tiefrothen Färbung, welche sie in Berührung mit

kaustischen Alkalien annimmt. Verseift und aus der Seife durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden, stellt sie ein halbflüssiges, klebriges, braunrothes Harz dar, dessen charakteristische Farbe mit Leichtigkeit den Augenblick erkennen läfst, in welchem die aus Leinöl erhaltenen Oxydationsproducte rein sind; als solche lassen sie sich nämlich erst dann betrachten, wenn *sie sich* mit den kaustischen Alkalien nicht mehr färben, obgleich die Hartnäckigkeit, mit welcher sie von der gedachten Verbindung begleitet werden, es schwierig macht, diesen Moment abzuwarten.

Die Verbindung, welche sich bei der Verseifung des rohen Harzes bildet, enthält eine so enorme Quantität Wasser, dafs es unmöglich ist, sie wie alle anderen Seifen mit Hülfe des Kochsalzes aus ihrer Mutterlauge abzuscheiden. Will man sie entfernen, so gewahrt man, dafs sich, welches auch die Quantität des angewendeten Wassers sey, Alles in eine mehr oder weniger dichte gelatinöse Masse verwandelt hat; es bleibt nichts übrig, als sie zwischen Papier auszupressen. Sie ist sehr löslich im Wasser sowohl als im Alkohol. Wird sie in der Wärme mittelst einer Säure zersetzt, so steigt auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Harz, welches in Wasser zum Theil sehr löslich ist; es ist halb fest und hat ein etwas krystallinisches Ansehen, was von der Margarinsäure herrührt, welche darin enthalten ist. Sie fühlt sich eben so sehr wie ein Fett, als wie ein Harz an und färbt alle Gegenstände, welche damit in Berührung kommen, dunkelbraun.

Beim Kochen mit Wasser bläht sich das rohe Harz beträchtlich auf und läfst eine grofse Menge stechender Dämpfe entweichen, welche etwas an Pfeffermünze erinnern und welche sich während der ganzen Dauer der Oxydation des Leinöls bilden. Bald hört jedoch das Aufbrausen auf und, einmal kalt geworden, hat die Masse ganz das Ansehen der braunen Substanz, welche man, wie bemerkt wurde, durch Zersetzung der Seife

erhält. Dieses Harz besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in zwei Theile zu scheiden, wenn man es mit Wasser zum Sieden erhitzt; die eine steigt auf die Oberfläche, während die andere zu Boden sinkt; diese Trennung wird wahrscheinlich ganz einfach durch die Gegenwart der Margarinsäure veranlafst, welche in dem auf der Oberfläche schwimmenden Antheil in gröfserer Menge enthalten ist, als in dem untersinkenden. Es löst sich auch zum Theil in Wasser auf, welchem es selbst in der Kälte eine goldgelbe Farbe ertheilt. Diese Auflösung hinterläfst bei dem Abdampfen das Harz mit allen Eigenschaften, welche ich erwähnt habe.

Ich komme jetzt auf die Oxydation des rohen Oeles zurück. Nachdem sich die zähe und membranenartige Masse verharzt hat, vermindert sich die Heftigkeit des Aufsiedens und es wird nunmehr nöthig, concentrirte Salpetersäure anzuwenden, welche man von Zeit zu Zeit erneut, um die Säuren, welche sie bereits enthält, nicht weiter zu zersetzen und die Oxydation des Restes zu beschleunigen. Endlich tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem sich das Harz plötzlich in eine ölartige Masse verwandelt, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt und mit einer Menge kleiner Blasen bedeckt ist, welche allmälig beinah vollständig verschwinden. Man läfst nunmehr erkalten, die Flüssigkeit enthält Korksäure und Pimelinsäure, auf ihrer Oberfläche schwimmt eine hellgelbe Substanz von sehr krystallinischem Bruch. Man schmilzt sie auf dem Wasserbade mit Salpetersäure, bis sie fast weifs geworden, was der Fall ist, wenn die Oelsäure, welche sie mit Hartnäckigkeit zurückhält, beinah vollständig zerstört ist. Man entfernt nunmehr durch Schmelzen mit Wasser die anhängende Salpetersäure und löst sie in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Abkühlen vollkommen weifs ausscheidet. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen perlmutterglänzenden Sternen, welche sich jedoch bald in grofse, blumenkohlartige Massen verwandeln. Auf

einem Filter gesammelt und im Wasserbade geschmolzen, stellt sie nach dem Erkalten eine wachsartig glänzende, im Innern aus grofsen seideglänzenden Krystallblättern bestehende Masse dar. Die Analyse hat dargethan, dafs dieser Körper identisch ist mit der Margarinsäure, welche man durch Verseifung des Leinöls erhält; wie diese, zieht er sich heftig zusammen, wenn er aus dem flüssigen in den festen und krystallisirten Zustand übergeht. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,3712 Grm. Substanz gaben 1,0312 Grm. Kohlensäure und 0,4207 Grm. Wasser.

II. 0,3158 Grm. Substanz gaben 0,8764 Grm. Kohlensäure und 0,3584 Grm. Wasser.

Eine dritte Analyse wurde mit der Säure angestellt, nachdem sie zuvor verseift und aus der Seife wieder ageschieden, gewaschen und getrocknet worden war.

III. 0,2860 Grm. Substanz gaben 0,7906 Grm. Kohlensäure und 0,3235 Grm. Wasser.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.		III.		Mittel
Kohle	75,75	—	75,64	—	75,38	—	75,59
Wasserstoff	12,58	—	12,60	—	12,55	—	12,58
Sauerstoff	11,67	—	11,76	—	12,07	—	11,83
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese Analysen auf verschiedenen Wegen dargestellter Substanzen stimmen untereinander überein, sie führen sämmtlich zu der Formel:

$$C_{34}\ H_{33}\ O_3 + HO,$$

welche die Zusammensetzung der Margarinsäure aus andern fetten Körpern ausdrückt Die Identität der Margarinsäure des Leinöls mit der gewöhnlichen Margarinsäure, darf demnach als eine wohlconstatirte Thatsache angesehen werden.

Es bleibt mir nunmehr noch übrig, die Oxydatiónsproducte des ölsauren Acroleins zu beschreiben. Unter diesen tritt zu-

erst Oxalsäure auf, welche jedoch immer von Korksäure begleitet ist; ihre Menge ist jedoch so gering, dafs man annehmen kann, dafs sich zuerst der basische Theil des Leinöls, das Acroleïn, oxydirt. Die Oxalsäure braucht man nur an Kalk zu binden, um sie von der Korksäure zu scheiden.

Wenn man nach der ersten Einwirkung die mit Oxalsäure gesättigten salpetersauren Mutterlaugen abgiefst und die Oxydation von Neuem mit concentrirter Salpetersäure beginnt, so erhält man eine enorme Quantität von Korksäure. Man mufs sie mit der Mutterlauge alle vier bis fünf Stunden abnehmen, wenn man nicht viel verlieren will, denn bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wird sie sehr bald angegriffen und verwandelt sich in ein sehr flüchtiges Oel, das man an seinem Geruch nach Buttersäure erkennt.

Auf diese Weise erhalten, ist die Korksäure gelb und verunreinigt durch das Harz, welches alle Oxydationsproducte des Leinöls begleitet. Man krystallisirt sie drei- bis viermal aus Wasser um, damit die Salpetersäure so viel als möglich entfernt werde. Alsdann trocknet man sie zwischen Fliefspapier, schmilzt sie bei gelinder Wärme und destillirt sie so rasch als möglich; auf diese Weise bleibt nur wenig Kohle in der Retorte zurück. Das Product der Destillation, welches durch eine schwarze, harzartige Materie verunreinigt ist, deren Geruch an Aceton erinnert, wird in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, welche man mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen hat und filtrirt. Aus der ablaufenden Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Korksäure in kleinen Nadeln, welche sich zu blumenkohlförmigen Massen vereinigen. Die Analyse der Säure selbst, sowie ihres Silbersalzes, bestätigt die Formel:

$C_8\ H_6\ O_3 + HO$ für das Korksäurehydrat, und

$C_8\ H_6\ O_3 + AgO$ für das Silbersalz.

Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erstarren in langen, seideglänzenden Nadeln.

Wenn man die salpetersäurehaltige Mutterlauge der Korksäure abdampft, so erhält man zuerst noch eine neue Quantität dieser Säure, alsdann krystallisirt eine Säure in grofsen Körnern oder harten, gelblichen Tafeln, welche durch Destillation gereinigt wurde. Die Analyse dieser Säure führte zu der Formel:

$$C_7\ H_5\ O_3 + HO,$$

welche nach Hrn. Laurent*) der Ausdruck für die Pimelinsäure ist. Die Analyse der Säure wurde durch die des Silbersalzes bestätigt.

Die Oxydationsproducte des rohen Leinöls sind mithin Margarinsäure, Oxalsäure, Korksäure, Pimelinsäure und ein flüchtiger, nach Buttersäure riechender, fetter Körper, welcher sich in dem Maafs entwickelt, als die Korksäure durch die concentrirte Salpetersäure zersetzt wird.

Suchen wir nun, welchen Bestandtheilen des rohen Leinöls diese verschiedenen Oxydationsproducte angehören.

Die Margarinsäure existirt fertiggebildet in dem Oele. Durch die Einwirkung der Alkalien und der Salpetersäure wird sie von dem mit ihr verbundenen Acroleïn getrennt.

Die Oxalsäure entsteht aus dem Acroleïn; schon seit langer Zeit weifs man, dafs diese Säure durch die Oxydation des Glycerins erhalten wird.

Die Korksäure verdankt ihre Entstehung der Oxydation der Oelsäure. Behandelt man reine Oelsäure mit Salpetersäure, so verharzt sie sich unter gewaltigem Aufblähen; die Mutterlauge enthält Korksäure. Das schmierige Harz, welches sich dabei bildet, besitzt eine schöne citronengelbe Farbe; wiederholt mit Wasser geschmolzen, um die Salpetersäure zu entfernen und dann im Wasserbade abgedampft, bis sein Gewicht constant geworden ist, wird es dunkelbraun und verbreitet einen aromatischen Geruch.

---

*) Diese Annal. Bd. XXVIII S. 261.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,7140 Grm. Substanz gaben 1,5443 Grm. Kohlensäure und 0,5103 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohle	58,97
Wasserstoff	7,94
Sauerstoff	33,09
	100,00.

Die zu dieser Analyse angewendete Substanz war jedoch nicht vollkommen rein, sie enthielt noch Spuren von Salpetersäure. Dieselbe Substanz wurde mit Kali verseift, mit Chlorwasserstoffsäure wieder ausgeschieden, wohl ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet.

Die Analyse lieferte nunmehr folgendes Resultat:

0,4282 Grm. Substanz gaben 1,0223 Grm. Kohlensäure und 0,3548 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohle	65,10
Wasserstoff	9,20
Sauerstoff	25,70
	100,00.

entsprechend der Formel:

$$C_8\ H_7\ O_2.$$

Ein Blick reicht hin, um zu sehen, dafs dieser Ausdruck der Formel der wasserfreien Korksäure entspricht, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff vertreten ist.

$$C_8\ H_7\ O_2 - H + O = \underbrace{C_8\ H_6\ O_3}_{\text{wasserfr. Korksäure.}}$$

Es ist bemerkenswerth, mit welcher aufserordentlicher Hartnäckigkeit diese Substanz dem Angriff der Salpetersäure widersteht; man möchte fast sagen, dafs sie sich mit ihr verbindet.

Nichtsdestoweniger verwandelt sie sich bei Anwendung von sehr concentrirter Salpetersäure zuletzt vollständig in Korksäure. Es ist diese Substanz, welche unter allen Oxydationsproducten des Leinöls sich durch die Einwirkung der Alkalien am stärksten röthet, wefshalb ich zu glauben geneigt bin, dafs diese Eigenschaft von ihr und nicht von einer andern Materie herrührt.

Obgleich ich die gröfste Sorgfalt auf die Darstellung der Oelsäure verwendet habe, so fand ich doch immer unter ihren Oxydationsproducten aufser Korksäure auch Oxalsäure, aber in so aufserordentlich geringer Menge, dafs man nicht annehmen kann, sie entstehe aus der Oelsäure selbst und nicht vielmehr aus den unwägbaren Mengen Aether, welche man nicht davon trennen kann.

Da das Glycerin bei der Oxydation nur Oxalsäure, die Oelsäure nur Korksäure liefert, so kann die Pimelinsäure, welche man aus der letzten Mutterlauge von der heftigen Oxydation des rohen Oeles erhält, nur aus der Margarinsäure entstanden seyn. Diefs mufste bewiesen werden. Allein vollkommen reine Margarinsäure, welche langsam mit der stärksten Salpetersäure oxydirt wurde, lieferte keine Pimelinsäure, sondern nur Bernsteinsäure. Die Pimelinsäure mufs demnach ein Körper seyn, welcher aus Korksäure und Bernsteinsäure entsteht. Mischt man in der That Bernsteinsäure mit einem Ueberschufs von Korksäure und erhitzt das Gemenge mit concentrirter Salpetersäure zum Sieden, so erhält man, nachdem durch Abdampfen der Ueberschufs von Korksäure entfernt worden ist, Pimelinsäure von der gröfsten Schönheit, welche keine Spur der Säuren mehr enthält, aus welchen sie entstanden ist. Die Pimelinsäure bildet sich also durch eine Umwandlung der Korksäure, bei Gegenwart von Bernsteinsäure, unter dem Einflufs concentrirter Salpetersäure. Der Uebergang erklärt sich leicht: Die Summe der Elemente von 2 Aeq. Bernsteinsäure und 1 Aeq. Korksäure, enthält die Elemente von 2 Aeq. Pimelinsäure + 2 Aeq. Kohle,

1 Aeq. Wasserstoff und 4 Aeq. Sauerstoff, welche in der Form von Kohlensäure und Wasser entweichen:

	2 Aeq. Bernsteinsäure	C_8	H_6	O_8
+ 1	„ Korksäure	C_8	H_7	O_4
		C_{16}	H_{13}	O_{12}.
—	2 Aeq. Pimelinsäure	C_{14}	H_{12}	O_8
		C_2	H	O_4.

Dieses Schema erklärt, wefshalb man bei der künstlichen Darstellung der Pimelinsäure nur sehr wenig rothe Dämpfe sich entwickeln sieht, wenn die angewandte Korksäure und Bernsteinsäure sehr rein waren.

Schlufsfolgerungen.

Das Leinöl besteht aus:

Margarinsäure und
Oelsäure,

zu gleichen Aequivalenten verbunden mit Acroleïn.

Durch die Oxydation vermittelst Salpetersäure erhält man:

Margarinsäure.
Oxalsäure.
Korksäure.
Pimelinsäure.
Kohlensäure und
Wasser.

Die Oelsäure des Leinöls hat eine Zusammensetzung, welche von der der Oelsäure anderer fetter Körper abweicht.

Bei der Oxydation liefert sie Korksäure, welche ihrer Seits wieder in einen flüchtigen fetten Körper übergeht.

Die reine Margarinsäure giebt bei der Oxydation Bernsteinsäure; keine Korksäure und Pimelinsäure.

Die Pimelinsäure bildet sich durch eine Umwandlung der Korksäure, bei Gegenwart von Bernsteinsäure. — Es existirt zwischen der Oelsäure und Korksäure ein eigenthümliches fettes Zwischenglied von ganz besonderen Eigenschaften.

Ueber einige Salze der Meconsäure und Komensäure;

von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical society am 1. April 1844.)

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Meconsäure war nach dem von Gregory modificirten Robiquet'schen Verfahren dargestellt worden. Die krystallinische Säure hatte nur einen unbedeutenden Stich in's Gelbe und hinterliefs bei dem Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand. Sie wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,4533 Grm. Substanz gaben 0,696 Grm. Kohlensäure und 0,0847 Grm. Wasser.

Entsprechend folgenden Procenten:

Kohle	42,45
Wasserstoff	2,07
Sauerstoff	55,48
	100,00.

Berechnete Zahlen:

	Atom		Procente
Kohle	14	—	42,460
Wasserstoff	4	—	1,979
Sauerstoff	14	—	55,561.

Meconsaures Bleioxyd.

Meconsäure im Ueberschufs zu einer Auflösung von neutralem, essigsaurem Bleioxyd gesetzt, bewirkt einen voluminösen, flockigen Niederschlag von weifser Farbe, mit einem nur schwachen Stich in's Gelbe. Dieser Niederschlag ist weder in kaltem noch heifsem Wasser löslich. Er wurde ausgewaschen und der Analyse unterworfen.

I.	0,4707 Gr. gab.	0,0348 Blei und	0,262	Bleioxyd	= 63,62 pC.
II.	0,420 „	„ 0,0495 „	„ 0,213	„	= 63,41 „
III.	0,3952 „	„ 0,0543 „	„ 0,1927	„	= 63,56 „
IV.	0,4508 „	„ 0,0385 „	„ 0,2435	„	= 63,21 „
V.	0,4987 „	„ 0,1043 „	„ 0,203	„	= 63,23 „

I. 0,367 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,215 Grm. Kohlensäure u. 0,0211 Grm. Wasser.

II. 0,554 Grm. gaben 0,331 Grm. Kohlensäure und 0,0346 Grm. Wasser.

In Procenten:

	I.		II.
Kohle	16,19	—	16,52
Wasserstoff	0,63	—	0,69
Sauerstoff	19,78	—	19,39
Bleioxyd	63,40	—	63,40
	100,00	—	100,00.

Berechnete Zahlen:

14 Aeq.	Kohle	1070,09	—	16,23
3 „	Wasserstoff	37,44	—	0,57
13 „	Sauerstoff	1300,00	—	19,72
3 „	Bleioxyd	4183,50	—	63,48
		6591,03	—	100,00.

Das bei diesen Bestimmungen angewandte Salz war von drei verschiedenen Darstellungen. Das Salz, welches zu den beiden ersten Bestimmungen gedient hatte, war mit heifsem, die übrigen mit kaltem Wasser gewaschen worden. Das Salz ist offenbar dreibasisch, es enthält 2 Aeq. Wasser und seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$\overline{Me}, 3\ PbO + 2\ aq.$$

Es gelang mir durchaus nicht Robiquet's Salz:

$$\overline{Me}, 2\ PbO + aq.$$

darzustellen.

Versetzt man meconsaures Ammoniak mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, welche man mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht hat, so bilden sich noch basischere Salze. Sie werden in Gestalt tiefgelber, unlöslicher Niederschläge gefällt. Drei verschiedene Darstellungen gaben keine Salze von constanter Zusammensetzung. Die erste Darstellung ergab im Mittel 68,38 pC. Bleioxyd, die zweite 74,76 pC., die dritte 71,07 pC. Das erste Salz war mit heifsem, die beiden anderen mit kaltem Wasser gewaschen worden.

Meconsäure und Eisenoxydsalze.

Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Meconsäure, so nimmt die Flüssigkeit bekanntlich augenblicklich eine blutrothe Farbe an; so lange man aber auch die concentrirtesten Mischungen zusammen stehen läfst, es bildet sich dennoch kein Niederschlag. Mit einer alkoholischen Meconsäurelösung erhält man genau dasselbe Resultat.

Neutralisirt man aber eine ziemlich concentrirte wässerige Auflösung von Meconsäure zuvor mit Ammoniak und vermischt sie dann mit einem kleinen Ueberschusse recht neutralen, schwefelsauren Eisenoxyds, so fällt nach einigen Stunden ein schöner, carminrother Niederschlag in beträchtlicher Menge. Dieses Pulver, welches durchaus nicht krystallinisch ist, wird auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist und keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt. Der rothe Niederschlag ist nicht sehr löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, löst sich aber leicht in angesäuertem oder heifsem Wasser. Wenn seine Lösung mit Kali oder Natron behandelt wird, so entfärbt sie sich auf der Stelle, und der Geruch von Ammoniak wird bemerkbar. Das Eisen wird hierbei in rothen Flocken, offenbar also als Eisenoxyd gefällt, denn löst man es in Chlorwasserstoffsäure wieder

auf, so wird die Lösung durch Ferridcyankalium nicht im Mindesten gebläut.

Neutralisirt man die durch Kali entfärbte Lösung des rothen Pulvers vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, so erscheint die rothe Farbe wieder, wird aber durch einen Ueberschufs von Säure von Neuem zerstört. Vermischt man die Auflösung mit Ammoniak, so wird kein Eisen gefällt, selbst nicht durch einen grofsen Ueberschufs; die blutrothe Farbe geht nur in ein tiefes Rothgelb über. Kalkhydrat zerstört die Farbe ebenfalls; es schlägt sich unter Ammoniakentwickelung Eisenoxyd nieder. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, behält das rothe Pulver seine Farbe, bei 100° aber wird es rothbraun und verliert seinen Glanz. Wenn es zuerst bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, so kann man es bis zu 100° erhitzen, ohne das Oxyd zu reduciren. Erhält man aber die Auflösung einige Zeit lang bei 50°, so wird sie theilweise reducirt; erhält man sie eine Stunde lang im Sieden, so ist das Eisenoxyd vollständig in Eisenoxydul verwandelt. Bei 100° getrocknet, ergab die Analyse des Eisendoppelsalzes folgende Resultate:

I.	0,4970	Grm.	Salz	gab.	0,1125	Grm.	Eisenoxyd	= 22,63	pC.
II.	0,4030	„	„	„	0,0905	„	„	= 22,45	„
III.	0,4700	„	„	„	0,1105	„	„	= 23,51	„
IV.	0,4720	„	„	„	0,1100	„	„	= 23,30	„
V.	0,5034	„	„	„	0,1170	„	„	= 23,24	„
VI.	0,2399	„	„	„	0,0557	„	„	= 23,22	„
VII.	0,5470	„	„	„	0,1260	„	„	= 23,03	„
VIII.	0,5741	„	„	„	0,1387	„	„	= 24,15	„
IX.	0,3935	„	„	„	0,0960	„	„	= 24,29	„

Im Mittel also, wenn man die beiden letzten Bestimmungen, welche offenbar zu hoch sind, wegläfst, 23,05 pC.

I.	0,3702	Grm.	gab.	0,4122	Kohlensäure	und 0,0705	Wasser
II.	0,2390	„	„	0,2700	„	„ 0,0510	„
III.	0,4130	„	„	0,4680	„	„ 0,0905	„
IV.	0,4983	„	„	0,5665	„	„ 0,1130	„
V.	0,3662	„	„	0,4165	„	„ 0,0760	„

I. 0,7052 Grm. in mit Chlorwasserstoffsäuregas angesäuertem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Auflösung von Platinchlorid gefällt, gaben 0,171 Grm. Platin = 4,22 pC. Ammoniak und 3,49 pC. Stickstoff.

II. 0,4223 Grm. Salz lieferten bei gleicher Behandlung 0,1015 Grm. Platin = 4,18 pC. Ammoniak = 3,45 pC. Stickstoff. Mittel der Stickstoffbestimmungen 3,47 pC.

	I.		II.		III.		IV.		V.
Kohle	30,78	—	31,23	—	31,33	—	31,43	—	31,44
Wasserstoff	2,11	—	2,37	—	2,43	—	2,51	—	2,30
Sauerstoff	40,57	—	39,86	—	39,70	—	39,52	—	39,72
Stickstoff	3,49	—	3,49	—	3,49	—	3,49	—	3,49
Eisenoxyd	23,05	—	23,05	—	23,05	—	23,05	—	23,05
	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00.

Das zu diesen Bestimmungen verwendete Salz war von fünf verschiedenen Darstellungen. Die Verbindung ist offenbar ein Doppelsalz von meconsaurem Eisenoxyd und meconsaurem Ammoniak *). Die Abweichungen in den Bestimmungen rühren wahrscheinlich daher, dafs der eine Bestandtheil in dem Waschwasser etwas löslicher ist als der andere.

Meconsaures Eisensalz aus ätherischer Lösung erhalten.

Es wurde eine kalte ätherische Lösung von Meconsäure bereitet, indem man die feingepulverte Säure in einer verschlossenen Flasche mit wasserfreiem Aether schüttelte. Man mufs hierbei eine grofse Menge Aether anwenden, indem die Meconsäure in dieser Flüssigkeit nur wenig löslich ist. Die gesättigte Lösung wurde alsdann in eine zweite Flasche filtrirt, welche eine ätherische Lösung von Eisenchlorid enthielt. Diese war dargestellt worden durch Auflösung von neutralem Eisenchlorid, welches man zuvor über gelindem Feuer zur Trockne verdampft

*) Die wahrscheinlichste Formel ist:

$$6(C_{14}HO_{11}) + 10 Fe_2O_3 + 4 NH_3 + 18 aq.$$

Die Red.

hatte, in wasserfreiem Aether. Beim Vermischen der beiden Lösungen wurde die Flüssigkeit blutroth, und nach einigen Minuten schlug sich eine Menge rothbrauner Flocken nieder. Diese wurden auf einem Filter gesammelt und bis zur Entfernung der letzten Spur anhängenden Eisenchlorids mit Aether gewaschen. Getrocknet stellten sie ein rothbraunes Pulver dar. Diefs Salz kann nur mit Hülfe vollkommen wasserfreien Aethers erhalten werden; enthält er Wasser, so entsteht kein Niederschlag; das Salz condensirt sich in blutrothen Tropfen an den Wänden des Gefäfses. Die Gegenwart von Alkohol ist gleichfalls verwerflich. Durch das Trocknen wird das Salz viel löslicher als es zuvor war. Es löst sich nun ziemlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, aber leichter noch in heifsem Wasser. Durch Zusatz einer kleinen Menge Säure wird seine Löslichkeit noch beträchtlich gesteigert. Die Farbe der Lösung ist braunroth. Durch Behandlung mit einem kleinen Ueberschusse von Kali oder Natron entfärbt sie sich augenblicklich, während sich das Eisen als Oxyd niederschlägt. Durch einen Ueberschufs von Ammoniak wird es in dieser Verbindung nicht niedergeschlagen, die Lösung nimmt nur eine tiefgelbe, rothe Farbe an. Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

I.	0,3826	Grm.	Salz	gab.	0,1170	Grm.	Eisenoxyd	= 30,58	pC.
II.	0,2705	„	„	„	0,0820	„	„	= 30,31	„
III.	0,2307	„	„	„	0,0721	„	„	= 31,25	„
IV.	0,2593	„	„	„	0,0803	„	„	= 30,96	„
V.	0,3131	„	„	„	0,9720	„	„	= 31,03	„
								Mittel 30,82.	

I. 0,2747 Grm. Salz gaben 0,261 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

II. 0,4410 Grm. Salz gaben 0,410 Grm. Kohlensäure und 0,0755 Grm. Wasser.

III. 0,3450 Grm. Salz gaben 0,325 Grm. Kohlensäure und 0,0540 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.		III.
Kohle	26,27	—	25,70	—	26,03
Wasserstoff	1,92	—	1,90	—	1,74
Sauerstoff	40,99	—	41,58	—	41,41
Eisenoxyd	30,82	—	30,82	—	30,82
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Das zu diesen Bestimmungen verwendete Salz war von drei oder vier verschiedenen Darstellungen; aber obgleich die Resultate ziemlich gut untereinander stimmen, gelang es mir doch nicht, eine wahrscheinliche Formel für dasselbe zu entwickeln.

Wenn Meconsäure kalt mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat behandelt wird, so erfolgt keine Veränderung, und bei Anwendung gelinder Wärme wird nur eine theilweise Verbindung bewirkt. Bei Steigerung der Temperatur, obwohl immer noch weit unter 100°, wird eine grofse Menge Oxyd von der Säure aufgelöst. Untersucht man aber die Verbindung, so findet man, dafs eine grofse Menge Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden ist. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Abkühlen ein rothes Pulver ab, welches Meconsäure enthält, in Verbindung mit einem Gemenge von Eisenoxyd und Eisenoxydul. Der Gehalt an Oxyd beläuft sich bisweilen bis auf 34 pC.

Komensäure.

Diese Säure wird leicht erhalten, wenn man meconsauren Kalk mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt. Diese entfernt beinah den ganzen Gehalt an Basis und verwandelt die Meconsäure in Komensäure. Beim Abkühlen der Auflösung setzt sich die unreine Säure in harten, rothgefärbten Krystallen ab. Die beste Reinigungsmethode besteht darin, sie mit Hülfe der Wärme in einem geringen Ueber-

schufs von concentrirter Kalilauge aufzulösen und die noch heifse Auflösung zu filtriren. Hierdurch wird jede Spur von Kalk entfernt, welche die Komensäure noch enthalten haben konnte. Beim Abkühlen der Auflösung krystallisirt das komensaure Kali in warzenförmigen Massen. Man wascht sie mit etwas Wasser, bis die stark gefärbte Mutterlauge gänzlich entfernt ist. Das Salz wird alsdann mit reiner, siedender Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure zwei- bis dreimal umkrystallisirt. Selbst die reine Säure hat gewöhnlich einen schwachen Stich in's Rothgelbe, er kann jedoch durch Digestion mit reiner Thierkohle entfernt werden. Auf einem Platinblech erhitzt, hinterläfst sie keinen Rückstand.

Komensaures Ammoniak.

Wenn eine heifse Auflösung von Komensäure mit einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak versetzt wird, so nimmt sie sogleich eine blafsgelbe Farbe an. Die Flüssigkeit wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wodurch das Salz theilweise als verwirrte Krystallmasse, theilweise in Gestalt kleiner, vierseitiger Prismen erhalten wurde. Er hatte nur einen schwachen Stich in's Gelbe; sein Pulver war vollkommen weifs. Bei 100° getrocknet, verloren:

I. 0,9925 Grm. Salz 0,0945 Grm. = 9,04 pC.
II. 1,2750 „ „ 0,1230 „ 9,035 „

I. 0,3832 Grm. Salz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.
II. 0,3119 Grm. Salz gaben 0,4723 Grm. Kohlensäure und 0,1168 Grm. Wasser.

0,4015 Grm. Salz in mit Chlorwasserstoffsäuregas angesäuertem Alkohol gelöst, gaben 0,22 Grm. Platin = 9,75 pC. Ammoniak oder 8,04 pC. Stickstoff.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	41,96	—	41,86
Wasserstoff	4,03	—	4,25
Sauerstoff	45,97	—	45,85
Stickstoff	8,04	—	8,04
	100,00	—	100,00.

Berechnete Zahlen:

12 Aeq. Kohle	917,220	—	42,04
7 „ Wasserstoff	87,357	—	4,01
10 „ Sauerstoff	1000,000	—	45,83
1 „ Stickstoff	177,040	—	8,12
	2181,617	—	100,00.

Das analysirte Salz ist demnach saures, komensaures Ammoniak mit 1 Aeq. Wasser:

$$\overline{Ko}\ NH_3,\ HO + aq.$$

Komensaures Bleioxyd.

Neutrales, essigsaures Bleioxyd verursacht in einer Komensäurelösung einen weifsen, körnigen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschufs von Säure sogleich wieder auflöst. Durch Zusatz von mehr essigsaurem Bleioxyd erscheint er wieder und bleibt. Der Niederschlag, welcher eine schwachgelbe Farbe angenommen hatte, wurde auf einem Filter gesammelt und gewaschen. Er wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,5316 Grm. Salz gaben 0,1389 Grm. metallisches Blei und 0,1295 Grm. Bleioxyd = 58,50 pC. Bleioxyd.

I. 0,411 Grm. Salz gaben 0,103 Grm. Blei und 0,1295 Grm. Bleioxyd = 58,50 pC. Oxyd.

0,3683 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,255 Grm. Kohlensäure und 0,0385 Grm. Wasser.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Procente:

Kohle	19,14
Wasserstoff	1,16
Sauerstoff	21,20
Bleioxyd	58,50.

Berechnete Zahlen:

12	Aeq.	Kohle	917,220	—	19,28
4	„	Wasserstoff	49,918	—	1,05
10	„	Sauerstoff	1000,000	—	21,03
2	„	Bleioxyd	2789,000	—	58,64
			4756,138	—	100,00.

Das Salz ist mithin zweibasisches, komensaures Bleioxyd mit 2 Aeq. Wasser:

$$C_{12}\,H_2\,O_8 + 2\,PbO + 2\,aq. = \overline{Ko} + 2\,PbO + 2\,aq.$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn man komensaures Ammoniak zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd tröpfelt. Die Komensäure scheint mithin nur ein Bleisalz zu bilden. Dieses Resultat war eigentlich nicht zu erwarten, da sie, mit Ammoniak neutralisirt, ein zweites Silbersalz liefert.

Das durch doppelte Zersetzung von komensaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Salz wurde ebenfalls analysirt.

I. 0,5615 Grm. Salz gaben 0,2025 Grm. metallisches Blei und 0,111 Grm. Bleioxyd = 58,61 pC. Oxyd.

II. 0,8745 Grm. Salz gaben 0,2075 Grm. Blei und 0,29 Grm. Bleioxyd = 58,72 pC. Oxyd.

Komensaures Kupferoxyd.

Versetzt man eine Auflösung von Kupfervitriol mit einer heifsen Komensäurelösung, so geht die blaue Farbe in ein dunkles Grün über, und nach einigen Minuten fällt langsam ein krystallinischer Niederschlag von der Farbe des Schweinfurter

Grüns zu Boden. Die Krystalle besitzen, obschon sie klein sind, dennoch eine sehr bestimmt ausgeprägte Form; sie stellen längliche Pyramiden dar von glänzender grüner Farbe; ihr Pulver ist viel heller.

Bei 100° getrocknet gaben:

I.	0,3500 Grm. Salz	0,1170 Grm. Oxyd	=	33,42 pC.
II.	0,2865 „ „	0,0955 „ „	=	33,33 „
		Mittel		33,37 pC.

I. 0,4204 Grm. Salz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,4664 Grm. Kohlensäure und 0,0685 Grm. Wasser.

II. 0,4636 Grm. Salz gaben 0,5225 Grm. Kohlensäure und 0,0775 Grm. Wasser.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	30,67	—	31,22
Wasserstoff	1,81	—	1,85
Sauerstoff	34,15	—	33,56
Kupferoxyd	33,37	—	33,37

Berechnete Zahlen:

12 Aeq.	Kohle	917,220	—	31,00
8 „	Wasserstoff	49,918	—	1,68
10 „	Sauerstoff	1000,000	—	63,81
2 „	Kupferoxyd	991,400	—	33,51
		2958,538	—	100,00.

Das Salz ist also zweibasisches, komensaures Kupferoxyd mit 2 Aeq. Wasser:

$$\overline{Ko}, 2\ CuO + 2\ aq.$$

Wendet man statt Komensäure, komensaures Ammoniak an, so bildet sich ebenfalls dasselbe Salz, aber es fällt alsdann in Gestalt eines reichlichen, flockigen Niederschlags von gelblich grüner Farbe.

0,5507 Grm. Salz gaben 0,184 Grm. Oxyd = 33,41 pC.

Komensäure verwandelt auch die Farbe des essigsauren Kupferoxyds in Grün, erzeugt aber nur einen sehr spärlichen Niederschlag. Seine Menge vermehrte sich nicht durch Zusatz von Ammoniak, aber die Flüssigkeit nahm eine reiche, blaue Farbe an.

Komensaures Silberoxyd.

Die Komensäure bildet zwei Silbersalze, welche beide von Prof. Liebig untersucht worden sind.

Das einbasische Salz, welches einen weifsen, flockigen Niederschlag darstellt, wird dargestellt durch Vermischen einer Auflösung von Komensäure mit salpetersaurem Silberoxyd.

I.	0,2395 Grm. Salz	gaben	0,590 Grm.	Silber	= 43,64 pC.	Oxyd
II.	0,4715 „ „	„	0,193 „	„	= 43,98 „	„

Die berechnete Zahl ist 43,93 und die Formel:

$$\overline{Ko}, AgO + aq.$$

Das gelbe Salz entsteht durch Vermischen des komensauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd.

I.	0,313 Grm. Salz	gab.	0,1825 Grm.	Silber	= 62,62 pC.	Oxyd
II.	0,558 „ „	„	0,3250 „	„	= 62,46 „	„

Die berechnete Zahl ist 62,48, mit welcher, wie ich kaum hinzuzufügen brauche, die Resultate Prof. Liebig's sehr nahe übereinstimmen.

Ueber das Vorkommen des salpetersauren Natrons in den Brunnthaler Quellen bei München;

von Dr. *A. Vogel* jun., in München.

Wenn man Gelegenheit hat, den Pfannenstein eines Wassers zu untersuchen, so ist es bisweilen möglich, Substanzen nachzuweisen, deren Gegenwart bei der Analyse auch gröfserer

Quantitäten Wassers nicht dargethan werden konnte. So ist es vor mehreren Jahren meinem Vater gelungen, in einem Münchner Wasser, welches schon häufig und von verschiedenen Chemikern untersucht wurde, aufser der salpetersauren Magnesia auch Salpeter zu entdecken, welcher, in deutlichen Prismen krystallisirt, sich noch in der Sammlung des chemischen Laboratoriums aufbewahrt findet.

Bei Wiederholung des Versuchs, aus dem früher untersuchten Wasser Salpeter darzustellen, ist es mir geglückt, einen Körper aufzufinden, welcher meines Wissens bisher noch nicht als Bestandtheil irgend eines Wassers, noch in irgend einem vegetabilischen oder animalischen Stoffe beobachtet wurde. Dieser neue Bestandtheil des Wassers ist das salpetersaure Natron, dessen Vorkommen in der Natur bis jetzt auf einige Gegenden von Amerika beschränkt gehalten wurde, wo es ein mit Alluvialerde und Thon bedecktes Lager bildet und unter dem Namen von Chilisalpeter in den Handel gebracht wird.

Ich benützte zu meinen Versuchen den Destillationsrückstand von 100 Maas, also 200 bayerischen Pfunden, der Brunnthaler Quellen, welche sowohl die königl. Residenz, als auch das chemische Laboratorium und den botanischen Garten mit Wasser versehen. Der völlig zur Trockne abgerauchte Rückstand betrug 558 Gran, wovon 308 Gran, also 53 pC., in Wasser lösliche Bestandtheile waren.

Um zu zeigen, dafs sich in dem Wasser salpetersaures Natron befinde, wurde folgender Gang der Untersuchung eingeschlagen. Nachdem der Destillationsrückstand mehrmals mit heifsem Wasser ausgewaschen war, rauchte ich das Filtrat, welches nun alle in Wasser löslichen Theile enthielt, bis zur Trockne ab. Um die zerfliefslichen Salze zu trennen, wurde diese weifse Salzmasse in dünnen Schichten, an den inneren Wänden eines Glastrichters mit enger Oeffnung, vertheilt und in den Keller gestellt. Nach etwa acht Tagen waren die zerfliefslichen Salze,

bestehend aus salpetersaurer Kalk- und Bittererde, aus Chlorcalcium und Chlormagnesium, in die unter dem Trichter befindliche Flasche abgeflossen und die im Trichter gebliebene Masse wieder fest geworden. Diese wurde nun in Wasser gelöst und von dem sich abscheidenden Gyps durch wiederholtes Filtriren getrennt. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzten sich nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle an, sehr leicht nnd deutlich zu unterscheiden von den daneben sich bildenden, undurchsichtigen gestreiften Prismen von Salpeter, die noch von geringen Spuren von Gyps und Kochsalz begleitet waren. Diese durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystalle wurden aus der allmälig krystallisirten Salzmasse hervorgehoben, und um ihre Natur zu erforschen, einer besonderen Untersuchung unterworfen.

Die klaren Krystalle zeigen doppelte Strahlenbrechung, welche besonders deutlich mit der Loupe wahrgenommen werden konnte. Sie schmelzen leicht auf einem erhitzten Platinblech und detoniren auf glühenden Kohlen mit gelber Flamme. Im Wasser lösen sich die Krystalle leicht auf, entfärben, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, die Indigotinctur; Weinsteinsäure, so wie salpetersaures Silberoxyd, geben in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag. Ein Theil der Krystalle fein gerieben und mit Kohlenpulver vermengt, wurde in kleinen Portionen in einem glühenden Platintiegel verpufft, wobei die den Natronsalzen eigenthümliche pomeranzengelbe Farbe der Flamme besonders deutlich war. Der Rückstand nach der Verpuffung löste sich in Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich nach und nach anfangs durchsichtige, an der Luft aber bald verwitternde Krystalle absetzen, welche mit Säuren stark aufbrausten und sich wie basisch kohlensaures Natron verhielten.

Um jeden Zweifel zu entfernen, dafs die aus dem Wasser erhaltenen rhomboëdrischen Krystalle wirklich salpetersaures Natron seyen, versetzte ich die eben erwähnten, durch Verpuffen des Salzes erhaltenen, verwitterten Krystalle mit verdünnter Schwe-

felsäure, so dafs sie eine vollkommen neutrale Flüssigkeit gaben. Nachdem die Lösung etwas abgedampft war, setzten sich sechsseitige, sehr glänzende Krystalle an, welche an der trocknen Luft bald ihre Durchsichtigkeit verloren und zuletzt gänzlich in Staub zerfielen, woraus hervorgeht, dafs diese Krystalle Glaubersalz sind.

Es unterliegt demnach kaum einem Zweifel, dafs in dem von mir untersuchten Wasser aufser dem salpetersauren Kali noch salpetersaures Natron sich befinde. Zur Darstellung der deutlichen rhomboëdrischen Krystalle dieses Salzes ist es durchaus nothwendig, die zerfliefslichen Salze erst durch Aussetzen an der feuchten Luft zu entfernen in der Art, wie ich es oben beschrieben habe, da aus einer concentrirten Auflösung dieser zerfliefslichen Salze, der cubische Salpeter nicht leicht herauskrystallisirt.

Es ist fast zu vermuthen, dafs in den meisten Wässern sich Spuren von salpetersauren Salzen auffinden lassen; denn wie bekannt, erzeugt jeder Blitzschlag bei Gewittern eine gewisse Quantität Salpetersäure, die im Regenwasser auch nachgewiesen ist. Aufserdem aber wissen wir, dafs beim Faulen und Verwesen stickstoffhaltiger, organischer Körper in Berührung mit atmosphärischer Luft, Wasser und Basen, der sich ausscheidende Stickstoff, bevor er Gasform angenommen hat, mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure vereinigt wird und diese sich mit den vorhandenen Basen verbindet. Da es nun kein Wasser in der Natur giebt, welches nicht Spuren von organischen Ueberresten enthielte, so scheint sich hieraus das Vorkommen der salpetersauren Salze in Wasser zu erklären. Ich habe mir vorgenommen, zunächst das Isarwasser auf seinen Gehalt an salpetersauren Verbindungen zu untersuchen.

Bestimmung der in den Knollen der Kartoffeln enthaltenen Säuren;

von Dr. *Fr. Ilisch.*

Die Asche der Kartoffeln enthält kohlensaure Salze, die von Hruschauer und mir in derselben in ziemlich reichlicher Menge aufgefunden worden sind. Diese kohlensauren Salze hönnen aber nur aus pflanzensauren Salzen bei der Einäscherung entstanden seyn, da die Menge der in dem Safte aufgefundenen Chlorwasserstoffsäure augenscheinlich zu gering ist, um annehmen zu können, dafs die kohlensauren Salze aus Chlormetallen, durch Glühen mit organischer Materie sich gebildet haben.

Die eben angegebenen Fingerzeige veranlafsten mich, die Kartoffel, in Betreff der in ihr enthaltenen Säuren, zu untersuchen, und hierbei nicht allein auf die Auffindung der organischen Säuren Acht zu haben, sondern auch die unorganischen als solche aus den Knollen derselben Pflanze zu sondern. Zu Erlangung meines Zweckes schlug ich folgenden Weg ein.

Um die in den Knollen der Kartoffeln enthaltenen Säuren rein darzustellen, wurden dieselben zerrieben und der Saft aus ihnen ausgeprefst. Der so gewonnene, frisch ausgeprefste Saft wurde, nachdem das Amylon durch Decantiren entfernt worden war, zum Sieden erhitzt, wodurch alles Albumin sich abschied. Die von dem Albumin abfiltrirte Flüssigkeit wurde alsdann mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange versetzt, bis der ursprünglich sauer reagirende Saft eine schwache alkalische Reaction angenommen hatte, und dann sammt dem in ihm suspendirten Niederschlag zum Kochen erhitzt und filtrirt. Nachdem der so dargestellte Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen war, wurde er mit destillirten Wasser zu einem Brei angerührt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Um die über dem Nie-

derschlage stehende Flüssigkeit, welche jetzt die in der Pflanze gewesenen Säuren enthielt, von dem gebildeten Schwefelblei möglichst leicht zu trennen, war vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs eine kleine Menge Alkohol dem mit Wasser angerührten Bleiniederschlage zugesetzt worden, nachdem die Mischung vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, wurde sie filtrirt. Das noch nicht vollkommen farblose Filtrat wurde von Neuem mit Bleiessig gefällt, und der alsdann entstandene Niederschlag, unter Anwendung derselben Cautelen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Nachdem das Filtrat ungefähr um zwei Drittel eingedampft war, wurde es erkalten gelassen und in zwei Theile getheilt.

Die eine Hälfte wurde alsdann mit einer verdünnten Kalkmilch gemischt und filtrirt, wodurch alle Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk abgeschieden wurde. Dem Filtrat wurde alsdann Salpetersäure so lange beigemischt, bis es schwach sauer reagirte, und dann salpetersaures Silber im Ueberschufs zugesetzt. Hierdurch entstand in sehr geringer Menge ein weifser Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Dieser löste sich nicht in Salpetersäure, wohl aber in kaustischem Ammoniak, und gab sich daher als Chlorsilber zu erkennen. Das Filtrat wurde nun, nachdem das Chlorsilber abgeschieden war, mit Ammoniak genau gesättigt, wodurch ein neuer weifser, etwas voluminöser Niederschlag entstand, der sowohl in freier Säure, als auch in Ammoniak leicht löslich war und selbst von heifsem Wasser gelöst wurde. Nachdem der Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, wurde er auf Fliefspapier zwischen Ziegelsteinen lufttrocken gemacht, und dann in einem Wasserbade bei 100° C. getrocknet.

Nach dem Glühen in einem Porcellanschälchen hinterliefsen:

0,566	Grm.	dieses	Salzes	0,350	Ag.	
0,376	„	„	„	0,224	„	folglich enth.
0,942	Grm.	dieses	Salzes	0,574	Ag.	

100 Theile Salz enthalten daher 60,8 Theile Silber, welches 64,4 Theilen Silberoxyd entspricht. — Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

0,754 Grm. desselben Salzes 0,367 CO_2 und
0,093 HO

entsprechend:

13,47 pC. C und
1,366 pC. H

Folglich enthalten 100 Theile Salz:
13,47 Kohlenstoff
1,36 Wasserstoff
19,77 Sauerstoff
65,4 Silberoxyd.

Aus der Silberbestimmung ergiebt sich für das Atomgewicht des Salzes die Zahl 2211 ergiebt.

Da nun 100 Theile des Silbersalzes enthalten:

13,47 C	so enthalten 2211 Theile	296,4 C	= 4	Aeq.	C
1,36 H	„ „ „ „	29,6 H	= 2	„	H
19,77 O	„ „ „ „	435,5 O	= 4	„	O
65,4 AgO	„ „ „ „	1445,9 AgO	= 1	„	AgO.

Die Zusammensetzung des Salzes wird demnach ausgedrückt durch folgende Formel:

$$C_4\ H_2\ O_4 + AgO.$$

Die andere Hälfte des Filtrats wurde alsdann mit einer Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak bis zur basischen Reaction versetzt, wodurch sich aller phosphorsaure Kalk abschied, und nachdem dieser durch Filtration getrennt war, schied sich beim Erhitzen ein krystallinisches Pulver ab, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Das so erhaltene Salz wurde in einem Oelbade auf 200° erhitzt, wobei keine Veränderung sichtbar war.

Nach dem Anfeuchten des Salzes mit Schwefelsäure und Glühen hinterliefsen:

0,173 Grm. Salz — 0,134 SO_3, CaO,

was auf 100 Theile Salz berechnet, 32,1 Kalk entspricht. Demnach ist das Atomgewicht des Kalksalzes = 1109.

0,726 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,722 CO_2 und

0,163 HO,

entsprechend:

27,4 pC. C und
2,4 „ H.

Demnach enthalten 100 Theile Salz 27,5 Kohlenstoff,
2,4 Wasserstoff,
38,1 Sauerstoff,
32,1 Kalk.

Da nun 100 Theile des Kalksalzes enthalten:

27,4 C,	so enthalten	1109	—	303,4 C	=	4	Aeq.	C
2,4 H,	„	„	—	26,6 H	=	2	„	H
38,1 O,	„	„	—	422,5 O	=	4	„	O
32,1 CaO	„	„	—	355,9 CaO	=	1	„	CaO.

Folglich ist die Zusammensetzung des Kalksalzes:

$$C_4\ H_2\ O_4 + CaO.$$

Da nun sowohl die Reactionen der beiden dargestellten Salze, als auch ihre Zusammensetzung mit denen der äpfelsauren Salze übereinstimmen, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs die in den Kartoffeln sich vorfindende organische Säure keine andere als Aepfelsäure ist, — neben welcher noch Phosphor- und Chlorwasserstoffsäure auftreten.

Obgleich man nun auch in der Asche schwefelsaure Salze findet, so ist man, da die Schwefelsäure durchaus nicht in der Pflanze

aufgefunden wurde, berechtigt anzunehmen, dafs diese Salze sich erst auf Kosten des im Albumin enthaltenen Schwefels beim Einäschern der Pflanze bilden.

Die vorstehende Arbeit habe ich im Laboratorium zu Giefsen gemacht, und mich hier des Rathes von Hrn. Professor Liebig zu erfreuen gehabt.

Analyse eines krystallisirten Schladminger Nickelglanzes;

von *Franz Pless.*

Der Nickelglanz von Schladming ist in neuerer Zeit von Löwe untersucht worden. Er zeigte eine Zusammensetzung, welche mit dem früher von Pfaff und Berzelius untersuchten Nickelglanz in Schweden, so wie mit dem von Rammelsberg aus Haueisen bei Lobenstein untersuchten, nicht übereinstimmte. Das specifische Gewicht der von Löwe untersuchten Art war um 0,7 — 0,8 gröfser gefunden worden, als das der andern; es war daher nicht ohne Interesse, neuerdings eine Untersuchung des Schladminger Nickelglanzes vorzunehmen.

Das untersuchte Mineral ist aus der Hand des Besitzers der Schladminger Grube, des Hofrath v. Gersdorf selbst, es wurde mir von Hrn. Prof. Redtenbacher zur Analyse übergeben, welche ich in seinem Laboratorium vornahm.

Das Mineral bestand aus theils derbem Nickelglanz, theils aufgewachsenen Krystallgruppen desselben zwischen Kalkspath und Quarz. Eine andere Partie bestand aus langen Krystallen und kleinen derben Bruchstücken. Nachdem von dem derben Stücke der Kalkspath mit verdünnter Säure weggenommen war, liefsen sich allseitig lange Krystalle abnehmen.

Ich suchte wenigstens zu einer Analyse lauter deutlich krystallisirte Stücke zu verwenden, um alle Beimengung des damit vorkommenden Arsenikkiefses zu vermeiden. Die Krystalle waren die Combination des Hexaëders mit dem Octaëder, das Pentagonaldodecaëder und dessen Combination mit dem Octaëder. Viele der Krystalle waren etwas undeutlich, zur ersten Analyse wurden jedoch sorgfältig nur solche (meist sehr kleine) ausgesucht, an denen die genannten Gestalten sicher zu erkennen waren. Ihr specifisches Gewicht war bei 11° C., nach Abzug des darin enthaltenen Quarzes = 6,64.

Zur Analyse I wurde das Mineral in Königswasser gelöst bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels. Die Schwefelsäure wurde mit Chlorbarium gefällt, das Arsen durch Schwefelwasserstoff und durch Abzug des Schwefels bestimmt; das Eisen wurde mit bernsteinsaurem Ammoniak, das Nickel mit Aetzkali und das Kobalt als Schwefelkobalt gefällt. Das Schwefelkobalt wurde wieder oxydirt, und das Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt als metallisches Kobalt gewogen.

Die Analyse II wurde mittelst Chlorgas nach der Methode gemacht, welche Berzelius und H. Rose zur Analyse von gemengten Schwefelmetallen anwenden. Selbst nach mehrtägigem Durchleiten von Chlorgas und darauf folgendem ziemlich starken Erhitzen zeigte sich beim Auseinandernehmen des Apparates, dafs im Innern der halbgeschmolzenen Masse in der Glaskugel noch ganz unverändertes Mineral enthalten war. Das Zersetzte wurde zur Analyse II verwendet, die noch ganz unveränderten Krystalle zur Analyse III, welche übrigens beide denselben Gang wie die Analyse I befolgten. Die Krystalle zur Analyse II und III waren nicht mehr so vollkommen ausgebildet. Die kleine Menge Kobaltoxydes wurde gleich als Kobaltoxyd gewogen, ohne in Wasserstoff reducirt zu werden. Bei der Analyse III wurde das Arsen aus dem Verluste bestimmt, obwohl es vollständig mit Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit entfernt wurde.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 1,880 Grm. Mineral gaben 2,225 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,7332 Grm. Arsen, 0,4675 Grm. Nickeloxyd, 0,2652 Grm. metallisches Kobalt, 0,3015 Grm. Eisenoxyd u. 0,002 Grm. Quarz.

II. 1,209 Grm. Mineral gaben 1,404 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,4821 Grm. Arsen, 0,4285 Grm. Nickeloxyd, 0,0127 Grm. Kobaltoxyd und 0,261 Grm. Eisenoxyd.

III. 0,783 Grm. Substanz (nach Abzug von 0,0015 Grm. Quarz) gaben 0,9594 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1377 Grm. Eisenoxyd, 0,2847 Grm. Nickeloxyd und 0,0287 Grm. Kobaltoxyd.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente:

		I.		II.		III.
Schwefel	=	16,35	—	16,11	—	16,91
Arsenik	=	39,04	—	39,88	—	39,40
Nickel	=	19,59	—	27,90	—	28,62
Kobalt	=	14,12	—	0,83	—	2,88
Eisen	=	11,13	—	14,97	—	12,19
		100,23	—	99,69	—	100,00.

Werden in diesen drei Analysen für das mit Nickel isomorphe Kobalt und Eisen die aequivalenten Mengen Nickel berechnet, so giebt diefs:

		I.		II.				
Schwefel	=	16,35	—	16,11	—	16,91	—	16,27
Arsen	=	39,04	—	39,88	—	39,40	—	38,99
Nickel	=	45,87	—	45,04	—	44,79	—	44,74
								100,00.

Berechnet man daraus das einfachste Verhältnifs in Atomen, so hat man:

				in 100 Theilen berechnet		in 100 Theilen gefunden
3 At. Nickel	=	1109,0	—	45,24	—	44,74
2 „ Schwefel	=	402,3	—	16,41	—	16,27
2 „ Arsen	=	940,1	—	38,35	—	38,99
Atomgew.	=	2451,4	—	100,00	—	100,00.

Die Elemente Ni_3, S_2 As_2 können auf zweierlei Weise geordnet seyn, es kann das untersuchte Mineral die Formel: $Ni S_2 + 2 (Ni As)$ oder die Formel: $2 Ni S + Ni As_2$ besitzen. Das Verhalten des Minerals im Glaskolben spricht für letztere Formel, indem sich aufser etwas Schwefelarsen auch metallisches Arsenik sublimirt. Wäre in dem Mineral die Verbindung Ni As enthalten, so könnte, wie bei Kupfernickel, kein Arsensublimat entstehen; diefs findet aber beim Arsennickel $Ni As_2$ statt. — Vergleicht man die Formel des Nickelglanzes von Loos: $Ni S_2 + Ni As_2$ mit der vorstehenden $= 2 Ni S + Ni As_2$, so findet sich im ersten Gliede 1 Atom Nickel oder 1 Atom des isomorphen Eisenkobalts mehr.

Hr. Lerch hat vor einem Jahre aus derselben Quelle Nickelglanz von Schladming untersucht, der indessen nicht so deutlich krystallisirt war, dafs die Reinheit desselben verbürgt werden konnte. Die Analysen wurden mit Königswasser auf die oben erwähnte Weise gemacht. Der Nickelglanz zur ersten Analyse hatte ein specifisches Gewicht 6,691.

		I.		II.
Schwefel	=	13,74	—	15,86
Arsenik	=	49,17	—	45,04
Nickel	=	23,44	—	4,86
Kobalt	=	0,29	—	Spuren
Eisen	=	13,93	—	33,12
Wismuth	=	—	—	1,04
		100,57	—	99,92.

Beide Analysen führen zu keiner rationellen Formel, selbst wenn man in der zweiten das Wismuth als Schwefelwismuth abzieht; die analysirten Mineralien scheinen also blos Gemenge gewesen zu seyn.

Analyse des Vanadin-Bronzits von Bracco;

von Prof. *Schafhäutl.*

(Aus den Gelehrten Anzeigen der k. bayr. Akademie der Wissenschaften in München.)

Das Mineral ist ziemlich grofsblätterig, mit einem sehr deutlichen oder vielmehr offenen und zwei andern, weniger ausgezeichneten Blätterdurchgängen. Auf den etwas gekrümmten Spaltungsflächen ist es perlmutterartig glänzend; in dünnen Blättchen durchscheinend, grünlich-grau, kaum so hart wie Flufsspath; an einigen Stellen ziemlich weich, sehr leicht zersprengbar.

Wird dasselbe mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt, so verwandelt sich seine grünlich-graue, durch beginnende Verwitterung entstandene, in eine licht apfelgrüne Farbe. Specifisches Gewicht für den luftleeren Raum und $+ 4^{0} = 3{,}254693$.

Vor dem Löthrohre zertheilen sich dünne Blättchen der Länge nach in Fasern und schmelzen am Rande schon in der äufsern Flamme; in der innern schmilzt das Blättchen unter starkem Leuchten zu einer braunen Kugel.

Mit Borax auf Platindraht schmilzt das Mineral zu einem, im heifsen Zustande gelben Glase, das bei einiger Sättigung auch nach dem Erkalten gelb bleibt. In der innern Flamme giebt es gleichfalls, so lange die Perle noch heifs ist, ein gelbes Gas, das jedoch nach der Abkühlung blaulich-grün wird, und in der äufsern Flamme sich in Gelb verwandelt.

Mit Phosphorsalz erhält man in der äufsern Flamme unter Abscheidung von Kieselerde ein gesättigt gelbes Glas, dessen Farbe unter der Abkühlung verschwindet; eben solch ein Glas in der innern Flamme, dessen Farbe nach dem Erkalten entweder ganz verschwindet, oder höchstens etwas in's Grünliche

spielen wird. — Vorkommen bei *Bracco* im *Steatitgebirge* an der Küste von Genua.

Das Mineral wurde durch kohlensaures Natron auf gewöhnliche Weise aufgeschlossen. Die abgeschiedene Kieselerde war grau und blieb es auch nach dem Glühen. Sie wurde nun noch einmal mit kohlensaurem Natron geschmolzen, hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt und bis zur staubigen Trockne abgedampft. Nach dem Befeuchten mit Salzsäure erhielt ich eine schöne grüne Lösung, die von Ammoniak grünlich-braun gefällt wurde. Der Präcipitat mit Salmiak rein gewaschen und geglüht, wurde auf einem Platinbleche der Einwirkung von Fluorwasserstoffgas ausgesetzt, dann in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt; es fiel ein unbedeutender Niederschlag, der nicht gewogen werden konnte, und wie Chrom zu reagiren schien. Aus der Lösung wurde *Vanadin* mittelst Schwefelsäure gefällt u. s. w. Die nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene, sehr saure Lösung fällte man mit Ammoniak. Der Niederschlag wurde hierauf noch feucht mit kaustischer Kalilösung im Silbertiegel gekocht, bis die Lösung bei Erkaltung sich mit einer Haut zu überziehen anfing. Der nach dem Filtriren zurückgebliebene braune Rückstand wurde hierauf im Silbertiegel mit kaustischem Kali und etwas Salpeter geschmolzen, das vanadinsaure Kali alsdann mit Wasser ausgezogen, mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt und mittelst eines Stückes Salmiak, das Vanadin als vanadinsaures Ammoniak gefällt. Der zweite Niederschlag wurde nun der Einwirkung von flufssaurem Gase ausgesetzt, geglüht und dann noch mit dem von der Kieselerde abgeschiedenen in einem Strome von Wasserstoffgas zu Vanadin-Suboxyd reducirt und gewogen.

Eine zweite Portion wurde zur Bestimmung des Kaligehaltes im Brunner'schen Apparate der Einwirkung gasförmiger Flufssäure ausgesetzt, die Bittererde vermittelst Schwefelbarium abgeschieden u. s. w.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

	Vanadin-Bronzit:		Bronzit aus dem Salzburgischen:
$\dddot{\mathrm{Si}}$	49,5000		51,338
$\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}$	5,5500		4,388
$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$	18,1259		18,284
$\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}$	14,1183		15,692
$\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$	3,2769	$\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ et $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$:	8,230
$\dot{\mathrm{V}}\mathrm{n}$	3,6500		0,000
$\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}$	3,7500		0,000
$\dot{\mathrm{H}}$	1,7700		2,107.
	99,7411.		

Die Aehnlichkeit mit dem Bronzit fälllt von selbst in die Augen; der einzige Unterschied scheint zu seyn, dafs, statt einer gewissen Quantität Eisenoxyduls, Vanadin und Natron in die Zusammensetzung getreten sind.

Ueber den Thonstein der Geologen; von Prof. *Schafhäutl.*

(Aus den gelehrten Anzeigen der k. bayr. Akademie der Wissenschaften in München.)

Syn.: verhärterter Thon.

Hauy nannte ihn zersetzten compacten, porphyrischen Feldspath, womit zugleich sein vermeintlicher Ursprung angedeutet ist. Er bildet, wie bekannt, oft mächtige Lager im rothen Todtliegenden in der Gegend von Chemnitz, Baden im Schwarzwalde, Botzen in Südtyrol. Schliefst er Feldspathkrystalle ein, die gewöhnlich verwittert sind, nebst Quarzkrystallen, so hat man ihm

den Namen Thonsteinporphyr gegeben, als eine feldspathartige geschmolzene, aus dem Eingeweide der Erde heraufgestiegene Masse, die (später?) ihr Kali verloren und eine Verbindung von Kiesel und Thonerde als ein Gemenge von Bi- und Trisilicaten zurückgelassen habe.

Der Umstand, dafs die so bedeutend vorwaltende Feldspath-Grundmasse ihr Kali verloren, die kleinen eingewachsenen Feldspathkrystalle unverändert geblieben seyen, oder nur wenig verwittert erschienen, so wie die eigenthümliche Structur des Gesteines, das an Härte alle verwitterten Feldspatharten bei weitem übertrifft, — sollte schon längst zu Zweifeln über die Natur des Gesteines Veranlassung gegeben haben, wenn es unsere Geologen nicht bequemer gefunden hätten, sich die Weise selbst zu ersinnen, nach welcher die Natur ihre Bildungen vor Aeonen hervorgebracht haben müsse, anstatt mühsam, aber consequent auf Newtons Wegen die Gesetze zu studiren, nach welchen die Natur noch gegenwärtig unter unsern Augen wirkt, bildet und schafft. Sie sprechen, sagt Liebig, über die Entstehung der Felsarten und kennen ihre Zusammensetzung nicht u. s. f. Der Geologe hatte aus der rauhen, matten Oberfläche des Gesteines geschlossen: der Thonstein könne nichts anders als verhärterter Thon seyn; — dagegen hat Fuchs als eigentlicher durchgebildeter, wissenschaftlicher Mineraloge beim ersten Anblick die Natur des Gesteins errathen, und sich auch in seiner Naturgeschichte des Mineralreichs p. 231 geäufsert: der meiste Thonstein scheint ein inniges Gemenge von unausgebildetem Quarz und Feldspath zu seyn.

Der Thonstein, der zu gegenwärtiger Untersuchung diente, ist von dem mächtigen Thonsteinlager in der Umgegend von Meifsen. Er ist rauh anzufühlen, von feinkörnigem, erdigem Bruch und Gefüge und von kreideartiger, gelblich weifser Farbe. Merkwürdig ist sein Verhalten vor dem Löthrohre. Nach nicht sehr langer Einwirkung der Flamme nimmt er ein glänzendes

Gefüge an von beinahe krystallinischem Ansehen und verändert seine Farbe in milchweifs, die sich von dem daran grenzenden, erdigen Gefüge des der Wirkung der Flamme entgangenen Thonsteines sehr deutlich unterscheidet. In der innern Flamme schmilzt er an den Kanten zu einer milchweifsen Kugel. Schon aus diesem Verhalten kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs ein Mineral, das so leicht vom Feuer verändert wird, nicht feuerflüssig den Tiefen der Erde entstiegen seyn könne.

Noch entscheidender spricht für den Ursprung des Thonsteins auf nassem Wege das Mikroskop; denn dieser Thonstein zeigt in seiner ganzen Masse zerstreute Ueberreste von Panzern der Gaillonella distans und die körnige Structur der Xanthidien unverkennbar.

Auch die chemische Analyse unterstützt das Gesagte auf eine sehr interessante Weise.

Ein reines, weifses Stück des Minerals gab mir, einmal durch kohlensaures Natron aufgeschlossen, dann zur Entfernung der Kieselsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt in 100 Thl.

$\ddot{Si}$	76,45
$\dddot{Al}$	14,88
$\dddot{Fe}\dddot{Mn}$	0,90
$\dot{K}$	6,60
$\dot{H}$	0,93
	99,76.

Wenn wir das Eisen als Oxydul berechnen, erhalten wir:

72 Aequivalente
12 „
6 „
1 „

Wir könnten demnach die Formel bilden:

$$6\ \dddot{Al}\ \ddot{Si}_3,\ 6\ \dot{K}\ \ddot{Si} + 6\ \dddot{Al}\ \ddot{Si}_6 + \left\{\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}\ \ddot{Si}$$

Hätte man anstatt über die Entstehung der Porphyre zu speculiren, den Thonstein einer auch nur oberflächlichen Analyse unterworfen, so hätte der bedeutende Kaligehalt gewifs nicht verborgen bleiben können. Die chemische Analyse hat also die Vermuthungen von Fuchs ganz vollkommen bestätigt; anstatt dem Thongeschlechte gehört er dem Feldspathgeschlechte an, und kömmt in seiner Zusammensetzung ganz mit der des Weifssteines überein, da nach drei Analysen von Klaproth der Weifsstein im Durchschnitt 77,5 pC. Kieselerde, 12,7 Thonerde, 5,6 Kali enthält, oder, wenn wir unser sächsisches Specimen mit einem von Klaproth analysirten Exemplare vergleichen wollen, so war die Zusammensetzung des Weifssteins von Reichenstein:

$\dddot{Si}$	73,50
$\dddot{Al}$	15,00
$\dot{Ca}$	1,00
$\dddot{Fe}$	1,50
$\dot{K}$	6,50
$\dot{H}$	0,75
	98,25.

Bilden wir aus unserm Thonsteine den gemeinen Feldspath, so erhalten wir:

$\dot{K}$	6,10
$\dddot{Al}$	6,63
$\dddot{Si}$	23,876
	36,606 pC.

Feldspath; die übrig bleibende Kieselerde und Thonerde bilden dann ein Thonerdesilicat aus $\dddot{Al}\ \dddot{Si}_6$ bestehend.

Um die gegenwärtige Gestalt des Thonsteins und der Thonsteinporphyre, so lange man diese Gesteine blos für verhärteten Thon ohne Kali hielt, auf vulkanischem Wege herleiten zu können, mufste man zu der später einwirkenden zersetzenden Kraft

des Wassers seine Zuflucht nehmen, welche das Kali wegführte und die Thonerde zurückliefs. Die grofse Quantität Kali, die jedoch in diesen Gesteinen enthalten ist, giebt denselben ihre Urselbstständigkeit wieder. Der Thonstein in seiner gegenwärtigen Form und Zusammensetzung kann jedoch nur auf nassem Wege entstanden seyn, (er umhüllt aufrecht stehende Stücke von Bäumen) was auch die Plutonisten theilweise zugegeben haben, als sie an der Urselbstständigkeit des Thonsteines zweifelten. In gewisser Art consequent, hat man alle die Thone und die ungeheuern Thonablagerungen als Ueberreste durch den Verwitterungsprocefs zerstörter granitischer und überhaupt Thonschiefergebilde erklärt. Die Zersetzung wäre dann entstanden durch Wegführung des Kali, vermittelst der Wirkung der Atmosphärilien eingeleitet.

Fuchs hat zuerst die Selbstständigkeit der Thonbildungen nachgewiesen, indem er zuerst ihren Kaligehalt entdeckte in seinen meisterhaften Untersuchungen über den hydraulischen Kalk, wodurch dem Thone seine Stellung neben allen ältern und jüngeren granitischen Bildungen unbestritten eingeräumt werden mufste. Dafs aber die thonigen, granitischen Bildungen nicht durch Feuer entstanden seyn können, wird auch der wahnsinnigste Verfechter des Plutonismus nicht behaupten, der auch nur in einer Töpferwerkstätte die Veränderungen beobachtet hat, die das Feuer auf unsere Thone ausübt.

Es scheint überhaupt mit dem Feuer im Erdinnern immer schlimmer und schlimmer zu werden, je mehr die eigentliche, strenge Wissenschaft und unparteiische Beobachter den Zustand des Erdinnern ihrer Aufmerksamkeit widmen.

Ich habe schon in meiner Festrede: *»Ueber die Geologie in ihrem Verhältnisse zu den übrigen Naturwissenschaften«* auf die nicht abzuläugnenden Beobachtungen des Engländers Moyle aufmerksam gemacht, die man natürlich, als höchst unwillkommen, von Anfang her zu ignoriren für gut fand *). Der Brun-

*) Es waren zwar Fox und Forbes bemüht, durch ein paar das Wesen

nen des Kaufmanns Schergin zu Jakutsk liefert noch überdiefs ein merkwürdiges Beispiel, wie zuverläfsig die Daten seyen, auf welche sich die Zunahme der Wärme nach dem Erdmittelpunkte basirt. Bischof berechnete die Tiefe, in welcher der Thaupunkt in den dortigen siberischen Erdschichten gefunden werden würde, auf 230 — 256 preufsische Fufs. Als sich der Thaupunkt da nicht fand, berechnete ihn Ermann, in seiner Reise um die Welt, auf eine Tiefe von 600 Fufs, und sollte er sich auch da noch nicht finden, so kann man noch 600 Fufs, oder so viel man überhaupt will, hinzurechnen. In einer Tiefe von 54 Saschen 2 Arschinen = 359,05 paris. = 382 englischen Fufsen steht das Thermometer noch immer auf — $^1/_2$° R.

Es wird überhaupt keinem *eigentlichen Mathematiker* im Ernste einfallen, aus unsern gegenwärtig bekannten Beobachtungen über die Wärme des Erdinnern ein Gesetz über die Zunahme der Wärme nach dem Erdmittelpunkte ermitteln zu wollen, so lange die ungeheuren Differenzen und die Widersprüche zwischen den einzelnen Beobachtungen lehren, dafs hier der Zufall die Oberhand habe, der mit dem Reich der Wissenschaft in keiner Gemeinschaft steht.

Ueber den Salzthon;

von Professor *Schafhäutl*.

(Aus den Gelehrten Anzeigen der k. bayr. Akademie der Wissenschaften in München.)

Das alpinische Salzgebilde im Salzkammergute, besteht bekanntlich aus dem sogenannten *Haselgebirge* der Grubenarbeiter.

der Frage gar nicht berührende Experimente Moyle's Resultate zweifelhaft zu machen, und sie haben zu diesem Zwecke sogar ihre Rechnungsweise geändert; allein Moyle trat ihnen hierauf mit einer ganzen Reihe von Experimenten entgegen, gegen welche sich bis jetzt keine Stimme mehr erhoben hat.

Diefs Haselgebirge selbst zerfällt mechanisch in körniges Steinsalz und in eine graue, von Salz durchdrungene Masse, die v. Humboldt *Salzthon* genannt hat.

Das Liegende ist das sogenannte Lebergebirge, glänzend schiefriger Thon und Mergelschiefer, immer mehr und mehr von Gyps durchdrungen, bis er zum eigentlichen sogenannten Thongyps wird.

Der Humboldt'sche *Salzthon* ist gleichfalls blofs nach seinem Aeufsern beurtheilt und charakterisirt worden. Von seiner eigentlichen chemischen Constitution war noch gar nichts bekannt. Da sich eine wahrscheinliche Theorie der Bildung des Steinsalzes nur durch eine so vollständig als mögliche Kenntnifs der mit ihm zugleich entstandenen oder meistens mit ihm zugleich vorkommenden Gebirgsarten bilden läfst, so beschlofs ich zuerst, den v. Humboldt'schen Salzthon zu untersuchen.

Dieser trockene, lichtgraue Thon wurde fein zerrieben, was nur mit einiger Mühe geschehen konnte, und dann auf dem Filtrum so lange mit destillirtem Wasser behandelt, bis aller Gyps ausgewaschen war.

Der so von allen im Wasser löslichen Theilen befreite Thon bildete eine, nafs ziemlich zähe, lichtgraue Masse, die sich jedoch nach dem Trocknen leicht zwischen den Fingern in feines Pulver zerreiben liefs.

Im bedeckten Platintiegel über der Lampe geglüht, färbte sich das Pulver schwarz, unter Luftzutritt erhitzt, erglühte es leicht durch seine ganze Masse unter starker Entwickelung von *schwefliger Säure.* Es hatte zuletzt seine graue Farbe in eine röthliche verwandelt, und regelmäfsig 12,85 pC. an Gewicht verloren. Mit concentrirter Salzsäure war es in diesem Zustande leicht in der Wärme zu zersetzen, unter Zurücklassung von weifser Kieselerde; aber auch das ungeglühte Pulver wurde durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Wärme unter

Entwickelung von Kohlensäuregas vollkommen zersetzt; die Kieselerde blieb jedoch hier, von Bitumen grau gefärbt, zurück.

Das ungeglühte Pulver wurde in einem verschliefsbaren Kolben mit rauchender, rother Salpetersäure behandelt zur Abscheidung und Bestimmung des *Schwefels*, so wie zu der des noch zurückgebliebenen *Chlors*.

Die auf die gewöhnliche Weise durchgeführte quantitative, chemische Analyse, gab folgende Bestandtheile:

	$\dddot{Si}$	45,50	$\} = 60{,}5\ \dddot{A}l\dddot{Si}_3$
	$\dddot{A}$	15,000	
$\dot{Mg}\ddot{C}$ 26,56 = {	$\dot{Mg}$	12,830	
	$\ddot{C}$	13,730	
	Fe	6,900	$\} = \overset{,}{F} + \overset{,}{Mn}$
	Mn	0,270	
	S	2,210	
		2,350	Bitumen
	Na Cl	1,060	
		99,850.	

Man sieht, der Schwefel reicht eben hin, das zweite Arfvedson'sche Eisensubsulphuret zu erzeugen, so wie mit Mangan das sulphuretum Manganosum. Dieses Schwefeleisen rührt wahrscheinlich von *Infusorien* her, die auch hier eine wichtige Rolle gespielt zu haben scheinen; denn unter dem Mikroskope erscheint die feingeschlämmte Salzthonmasse aus Ueberresten von Infusorien zusammengesetzt, die zum Theil zu Gaillonella, zum Theil zu Monas gehört zu haben scheinen. Aus dieser Zusammensetzung des sogenannten Salzthons geht hervor, dafs er aus 60,5 pC. neutraler, kieselsaurer Thonerde bestehe, gleichartig mit der Zusammensetzung des Thones von Höganäs in Schoonen und von Stourbridge in England, dann aus 26 pC. *kohlensaurer Bittererde.* Es wären also wieder 2 Atome neutraler, kohlensaurer Bittererde mit 1 Atome neutralem Thonerdesilicat verbunden.

Wir haben gesehen, dafs der Salzthon seine Kohlensäure schon über der Lampenflamme verliere. Wäre nun das Salz durch Feuer verflüchtigt aus den Tiefen der Erde heraufgestiegen und hätte den Thon durchdrungen, so würde die Kohlensäure des Thons längst verflogen seyn. Man könnte hier wie bei andern Gelegenheiten versuchen, einzuwenden: der Druck des auf dem Thon liegenden Gebirges habe die Entweichung der Kohlensäure verhindert. Allein hätte ein solcher Druck wirklich stattgefunden, so würde es dem gasförmig aufsteigenden Kochsalze überhaupt unmöglich gewesen seyn, den Thon zu durchdringen, da die Tension der Salzdämpfe gar vielmal geringer ist, als die der Kohlensäure; nicht zu gedenken, dafs die 8,95 pC. Unterschwefeleisen gleichfalls im glühenden Thone nicht hätten bestehen können, der überhaupt das gasförmige Natriumchlorid zersetzt haben müfste, kieselsaures Natron bildend, Chloreisen und dergleichen, wie wir diefs noch täglich in unsern Steingutöfen vor sich gehen sehen. Das Bitumen selbst, das alle Steinsalzlager begleitet, und gleichfalls ein Nebenproduct der Steinsalzbildung seyn mufs, wäre natürlich zersetzt worden, wo es mit dem gasförmigen Salze in Berührung kam, demselben willig seinen Platz überlassend u. s. f.

Welche wichtige Rolle überhaupt die Bittererde bei der Bildung des Steinsalzes gespielt haben müsse, beweiset die Analyse eines zweiten Lagerstückes aus derselben Gegend, das von Bitumen schwarz gefärbt, härter als der Salzthon, gleichfalls für Thon gehalten worden ist.

Geglüht verlor es 20 pC. und brannte sich weifs. Mit Salzsäure übergossen, entwickelte das Pulver in der Wärme Kohlensäure, nach dem Glühen Schwefelwasserstoffgas.

In 100 Theilen bestand dieses Lagerstück aus:

$\dot{Ca}\ddot{C}$ 32,400
$\dot{Mg}\ddot{C}$ 34,045

und 14,3 pC. Thon, wovon 2,7 in Salzsäure auflöslich waren, und gegen 5,5 pC. Bitumen.

Ein nie fehlender Begleiter der Steinsalzniederlage ist die *schwefelsaure Kalkerde*, oder der Gyps.

Die meisten Geologen nehmen seine Bildung auf nassem Wege an, da, wo er in Begleitung von Steinsalz vorkommt; jedoch, wo er ohne Steinsalz gefunden wird, mufs er der Tiefe der Erde entstiegen seyn. Und warum? Weil sich gewöhnlich Verrückungen oder Verschiebungen im Hangenden des Gebirges zeigen, und weil sich gleichfalls nicht selten die Schichten selbst mehr oder weniger gegen den Horizont neigen.

Da es nun unter den meisten Geologen zu einer Art Monomanie geworden ist, keine Veränderung in der Schichtenstellung ohne hebende, der Schwerkraft widernatürlich entgegen wirkende Kraft von unten zu denken, so hat man auch den Gyps feuerflüssig gemacht, ihn trotz seines Wassergehaltes aus den Tiefen der Erde hervorsteigen und die Schichten so ganz bequem verrücken lassen. Da man noch nie feuerflüssigen Gyps, gleich den Basalten, aus den Spalten der Erden hervordringen und überlaufen gesehen, so hat man sich einstweilen begnügt, denselben ganz langsam sich blos zwischen die Schichten einschieben zu lassen.

Trotz den mehrfachen Vorkommnissen von Kochsalz, das unläugbar auf nassem Wege da abgesetzt worden seyn müfste, hat man überall, wo sich irgend eine Neigung der das Salzgebirge begleitenden Schichten vorfand, auch das Kochsalz in Gasform aus der Tiefe der Erde hervorsteigen, und es, wie zu Cardona, zu einem meilenlangen Klumpen plötzlich erstarren lassen, nachdem es die darauf liegenden Schichten emporgehoben und sich gar leicht, wenn es gewollt, einen Ausweg hätte bahnen können.

So sagt z. B. Walchner: *»wollen wir anders der Natur keine Gewalt anthun, und eine vorurtheilfreie, den ächten Na-*

turforscher auszeichnende Betrachtung der Verhältnisse bewahren, so sehen wir uns gleichsam genöthigt, dieses Steinsalz von Cardona als von unten herauf und zwischen die Schichten des Kreidegebirges getrieben anzusehen«, und warum? — weil die Schichten der Sandsteine und Kalkmassen des Gebirges mantelförmig um den Salzberg liegen!!!

Das Knistersalz in *Wieliczka* hat schon den Ursprung wenigstens dieser Steinsalz-Lagerstätte auf nassem Wege außer allen Zweifel gesetzt, so wie überhaupt Philippi neuerdings sogar die Versteinerungen in eben diesem Steinsalze selbst zu bestimmen im Stande war.

Nun sind aber in den neuesten Tagen Marcel de Serres und Joly aufgetreten und haben bewiesen, dafs die rothe Farbe des Steinsalzes von Monas Dunalii und das grünliche Steinsalz von Cardona, welches man sich, »ohne der Natur Gewalt anzuthun, feuerflüssig oder gar gasförmig aus den Tiefen der Erde hervorgestiegen denken mufste«, seine deutlich grünliche Farbe eingeschlossenen Infusorien verdanke. Diese Infusorien, sagt der Beobachter, sind bei ihrer Geburt weifs, werden im mittleren Alter *grün*, und im hohen Alter purpurfarben. Auch in den Mergeln, die dem Steinsalze als Unterlage dienen, fanden sie dieselben Infusorien. Compt. rend. X. 322. 477.

Also nicht allein in den die Salzniederlage begleitenden Schichten, sondern auch in dem Salzstocke selbst hatte ein organisches Leben seine Werkstätte aufgeschlagen, und er kann schon defshalb nicht durch Einflufs der Hitze in Gasform an seinen jetzigen Platz gelangt seyn.

Nicht genug, die meisten unserer bedeutenden Steinsalzniederlagen als vulkanische Producte zu erklären, hat man auch den Salzgehalt des ganzen Meeres vulkanischen Wirkungen zuzuschreiben versucht.

Eine kurze, etwas nähere Betrachtung und Schätzung des

Salzgehaltes des Meeres, wird uns von dem Werthe dieser Hypothese sogleich überzeugen.

Nehmen wir den mittleren Salzgehalt des Meerwassers zu 39,15 in 1000 Theilen und geben davon 26,91 dem Kochsalze, 5,645 dem Chlormagnesium, 4,660 dem schwefelsauren Natron, dem kohlensauren Kalk 1,279, und nehmen die Oberfläche des Meeres zu 6173666 Quadratmeilen an. Was die Tiefe des Meeres anbetrifft, so hat sie der grofse Laplace, der als Mathematiker das Ganze umfafste und von diesem Standpunkte aus über die vereinzelten Maulwurfshügel unserer Vulkane hinwegsah, aus allgemeinen Gesetzen in Bezug auf Gleichgewicht und Bewegung hergeleitet und dargethan, dafs die Tiefe desselben ungefähr der mittleren Höhe der Continente gleich seyn müsse. Da damals noch nichts Bestimmtes über diese mittlere Höhe der Continente vorlag, so hat sie Laplace etwa zu 1000 Mèter angenommen.

Allein Humboldt hat eine genaue Uebersicht über die mittlere Höhe der Continente gegeben und gezeigt, dafs zie Laplace um $^2/_3$ zu grofs angenommen. Pogg. Ann. d. Phys. 1842. LVII. 407 — 419.

Nehmen wir defshalb die mittlere Tiefe des Meeres zu 300^m, so erhalten wir einen Cubikinhalt des Meeres von 2500215,4 geographischen Cubikmeilen, und darin wären enthalten im festen Zustande:

3051,3420	Cubikmeilen	Chlornatrium
633,64436	„	Glaubersalz
441,81180	„	kohlensaure Magnesia
109,33944	„	kohlensaurer Kalk.

Wenn wir ferner unsere Gebirgssysteme als ein dreiseitiges Prisma betrachten, dessen Querschnitt ein gleichschenkliches Dreieck bildet, in welchem die senkrechte Entfernung des Scheitels von der Basis durch die mittlere Höhe der Gebirge ausgedrückt ist, so erhalten wir den Cubikinhalt der

südlichen Cordilleras	41666,5
für den eigentlichen Himalaya	5169,825
für die Alpen	685,125
für die Pyrenäen	119,350

Cubikmeilen, und deſshalb eine Salzmasse von etwa fünfmal gröſserem Umfange als unsere Alpen, von gegen $^1/_3$ kleinerem Umfange als der Himalaya. Eine Masse Glaubersalz, nahe so groſs als unsere Alpen, eine nicht viel kleinere Masse kohlensaurer Bittererde, und kohlensauren Kalk so viel, daſs man die *Pyrenäen* daraus bilden könnte.

Bei einer mittleren Tiefe des Oceans von 1000 Toisen, hätten wir 13309,00 Cubikmeilen Kochsalz, also $^1/_3$ des ganzen Andengebirges, und bei einer Tiefe von 10000 Toisen, wie noch Einige die mittlere Tiefe des Meeres schätzen, 133090,0 Cubikmeilen, also nahe dreimal so viel Kochsalz, als das ganze Andengebirge Raum einnimmt.

Es gibt keine analoge Erscheinung bei vulkanischen Ausbrüchen, in welchen das eine Alkali in solcher Quantität über das andere vorgewaltet hätte. Nehmen wir das Salz des Meerwassers durch Eindringen von Wasser mittelst vieler Meilen tiefer Spalten auf den hypothetischen flüssigen Erdkern, so müſsten, wenn nicht der ganze Erdkern aus Kochsalz besteht, Gebirgsmassen zu Tage gefördert worden seyn, die das ganze Bett des Oceans ausgefüllt hätten, um so viel Kochsalz daraus auslaugen zu können, als das Meerwasser gegenwärtig enthält.

Das Kali scheint seinem gröſsten Theile nach mit der Kieselerde zu Silicaten sich verbunden zu haben, oder zuerst im freien Zustande erschienen zu seyn, worauf das Natron folgte, das sich entweder mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron oder mit Chlor zu Chlornatrium verbunden haben muſste. Gewiſs waren beide zuerst im Wasser gelöst, und die Gyps- und Salzstöcke und Flötze mit ihrem Bitumen, sind der Rückstand eines vertrockneten partiellen *Urmeeres.*

Es ist diefs Bitumen das Residuum eines einst von Legionen lebender, animalischer und vegetabilischer Wesen erfüllten Meeres. Es würden wieder ähnliche Rückstände entstehen, wenn wir unsere gegenwärtigen Meere immer mehr und mehr vertrocknend vorstellen. Auch wenn wir uns alle Mollusken und Wirbelthiere aus ihren Wassern wegdenken, so würde die organische Materie der Legionen Infusorien, Polypen, Quallen, See-Algen, die in ihrer raschen Vergröfserung und Vervielfältigung keinen Winter kennen, der sie zu beschränken im Stande wäre, als Rückstand des noch gegenwärtig wenigstens 2500000 Cubikmeilen Wasser enthaltenden Oceans die durch Verdampfung entstehenden Gyps- und Kalkniederschläge mit einer ungeheuren Masse von sogenanntem Bitumen erfüllen.

Die Verrückung und Zerstückelung der die Salz- und Gypsniederschläge überdeckenden Schichten, auch wenn wir uns dieselben wirklich horizontal abgesetzt denken, läfst sich beim Wiedereintreten einer neuen Fluth sehr leicht denken. Das Chlorcalcium wurde zuerst vom Wasser aufgelöst, und zuletzt das *Chlornatrium* ganz oder theilweise. Durch die ganze oder theilweise Fortführung des Kochsalzes, Chlorcalciums, Chlormagnesiums entstanden Höhlungen, Lücken, die später oder früher unter ihrer eigenen Last zusammenbrechend, jene Zertrümmerungen und Verrückungen der die Salzlager begleitenden Schichten veranlafst hatten, welche uns heut zu Tage noch so viel zu rathen geben. Da, wo alles Kochsalz fortgewaschen wurde, blieb der Gyps allein zurück, zugleich mehr oder weniger vom Wasser angegriffen, da auch er in demselben auflöslich ist.

Nehmen wir auch wirklich die Schichten, die den Steinsalzstock von Cardona ummanteln, ursprünglich horizontal abgesetzt, so werden diese Schichten, unter welchen das Wasser auf eine cubische Salzmasse auflösend nur von aufsen nach innen wirkt, sehr bald so viel von ihrer Salzunterstützung verloren haben, dafs sie auf den gegenwärtigen, nur als Kern eines ehemals

mächtigeren Steinsalzlagers zurückbleibenden Salzstock zusammenbrachen, und so der weiteren auflösenden Wirkung des Wassers Gränzen setzten.

Man hat jedoch überdiefs durch die neuesten Beobachtungen ausgemittelt, dafs sich Schichten von mechanisch im Wasser aufgelösten Stoffen auch noch auf unter einem Winkel von 30° geneigten Ebenen absetzen können, hat aber vergessen, dafs Materien, sich in einem Ocean von mehreren Tausend Fufsen Tiefe absetzend, von dem comprimirten Wasser getragen, sehr leicht der attractorischen Kraft der nahe gelegenen Felsarten folgend, sich auch regelmäfsig auf sehr stark gegen den Horizont geneigten Flächen absetzen konnten, gleichsam schalige Incrustationen bildend, wie wir sie in der organischen und unorganischen Natur sich noch täglich bilden sehen. So legen sich Incrustationen an die mehr verticalen oder oft sogar gegen die Horizontalebenen des Wassers geneigten *Innenwände eines wagenförmigen oder cylindrischen Dampfkessels an*, und sogar gerade wie über den sogenannten massigen Gebirgen, das ist *schichtenweise.* Ein Geologe würde diese Schichten aus einer jedesmaligen Revolution entstehen lassen, die im Meere des Dampfkessels vor sich gegangen. Solche Revolutionen übrigens entstehen immer, sobald das Wasser des Kessels so viel von Salzen aufgelöst enthält, als es in der Temperatur halten kann. Die Salze fallen dann beinahe mit Einemmale in pulverförmiger Gestalt nieder, eine Schichte bildend, worauf das Wasser sich wieder mit Salzen schwängert, bis es dem Sättigungspunkte nahe, dieselben auf's Neue fallen läfst.

Möchte man doch bald auch in diesem, aus einer crassen Empyrie erst zur Wissenschaft sich emporararbeitenden Zweige der Naturforschung einsehen lernen, dafs mit Hypothesen, im unendlichen Reiche der Möglichkeiten herum taumelnd, nichts für die eigentliche Wissenschaft gewonnen werden kann, und dafs nur durch geduldiges ausharrendes Studium der Kräfte der

Natur und durch wissenschaftliche Beobachtung der Weise, wie die Natur noch gegenwärtig bildet und schafft, sich eine Basis gründen lasse, von welcher aus man logisch und also wissenschaftlich rückwärts schliefsen kann, auf welche Weise die Natur, die *Unveränderliche*, ihre früheren Bildungen hervorgebracht habe!

Ueber die angebliche Erzeugung von Valeriansäure aus Indigo und über die Säure, welche durch Schmelzen mit Kalihydrat aus Lycopodium entsteht;

von Dr. *James Sheridan Muspratt* aus Liverpool.

Es ist stets von grofsem Interesse und von wahrem Nutzen für die Wissenschaft, Schritt für Schritt die mannichfaltigen Umsetzungen zu verfolgen, welche eine organische Materie durch die Einwirkung anderer Körper erleidet; ganz besondere Aufmerksamkeit aber erregt es jedesmal, wenn wir in einer solchen Metamorphose Verbindungen auftauchen sehen, welche wir bisher gewohnt waren, nur als unmittelbare Producte des Lebensprocesses zu betrachten.

Zu den Körpern, deren künstliche Bildung auf die bezeichnete Weise den Chemikern gelungen ist, gehört die Valeriansäure. Diese Säure, welche in den Wurzeln der Valeriana officinalis fertig gebildet ist und neuerdings von Winkler *) als Bestandtheil des Athamantins eines in den Wurzeln von Athamantina Oreoselinum enthaltenen, sehr merkwürdigen krystalli-

---

*) Buchner's Repertorium Bd. XXVII Seite 119.

nischen Stoffes erkannt wurde, ist vor einigen Jahren von Dumas und Stafs *) als Oxydationsproduct des Fuselöls (Amyloxydhydrat) erhalten worden, zu welchem sie in demselben Verhältnifs steht, wie die Essigsäure zum Alkohol.

$$\underbrace{C_4\ H_5\ O + aq.}_{\text{Alkohol.}} \qquad \underbrace{C_4\ {H_3 \atop O_2}\ O + aq.}_{\text{Essigsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{10}\ H_{11}\ O + aq.}_{\text{Fuselöl.}} \qquad \underbrace{C_{10}\ {H_9 \atop O_2}\ O + aq.}_{\text{Valeriansäure.}}$$

Die genannten Chemiker erzeugten die Valeriansäure, indem sie Fuselöl und ein Gemenge von Kalk und Kalihydrat einer Temperatur von 170° aussetzten, so lange sich noch Wasserstoffgas entwickelte. Später zeigte Cahours **), dafs sie sich gleichfalls bildet, wenn Fuselöldämpfe bei Gegenwart von Platinschwamm mit Sauerstoff zusammentreffen, eine Angabe, welche bei Versuchen, die in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt worden sind, sich vollkommen bewahrheitet hat.

Der interessanten Untersuchung von Dumas und Stafs über die Bildung der Valeriansäure aus Kartoffelfuselöl, folgte sehr bald die Entdeckung einer neuen Darstellungsmethode dieser Säure, welche ebenfalls grofses Aufsehen erregte.

Hr. Dumas ***) theilte nämlich der Akademie der Wissenschaften in Paris eine Note von Hrn. Ch. Gerhardt mit, nach welcher es diesem Chemiker gelungen war, durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigo Valeriansäure zu erzeugen.

Nach Hrn. Gerhardt's Angabe soll man Indigo in kleinen Portionen in schmelzendes Kalihydrat eintragen, in welchem es

---

*) Diese Annal. Bd. XXXV S. 143.

**) Diese Annal. Bd. XXXV. S. 312.

***) Compt. rend. 1841 p. 262 und diese Ann. Bd. XL S. 313.

sich mit gelber Farbe unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak- und Wasserstoffgas auflöst. Nach dem Schmelzen erhält man ein Gemenge von kohlensaurem und valeriansaurem Kali, aus welchem durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Valeriansäure abgeschieden werden kann. Diese Darstellungsmethode sollte sogar in hohem Grade vortheilhaft seyn, indem Hr. Gerhardt angab, in einer Stunde beträchtliche Mengen von Valeriansäure erhalten zu haben.

Nach Gerhardt vollendet sich die Metamorphose des Indigos in Valeriansäure nach der folgenden Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}\,H_5\,N\,O_2}_{\text{Indigo.}} + 14\,HO = \underbrace{C_{10}\,H_9\,O_3,\ HO}_{\text{Valeriansäurehydrat.}} + 6\,CO_2 + NH_3 + 6\,H.$$

Hiernach spaltet sich der Kohlenstoff des Indigos und geht in der Form von Valeriansäure und Kohlensäure mit dem Kali in Verbindung. Die Bildung der Kohlensäure erfolgt auf Kosten des Wassers, dessen Wasserstoff theilweise zur Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak dient, theilweise bei der Reaction als Gas entweicht.

Die Umsetzung, welche sich auf eine so ungezwungene Weise in der obigen Gleichung auf dem Papier entwickelt, scheint jedoch nicht mit gleicher Leichtigkeit im Schmelztiegel vor sich zu gehen.

Schon bei der Mittheilung von Gerhardt's Darstellungsverfahren in diesen Annalen, bemerkte Hr. Prof. Liebig, dafs sich in seinem Laboratorium die neue Gewinnungsmethode der Valeriansäure aus reinem Indigoblau nicht bewährt habe.

Später hat Dr. F. L. Winkler*) einige Versuche über diesen Gegenstand mitgetheilt. Er bemerkt in seiner Abhandlung, dafs die Erscheinungen, welche sich ihm bei der Einwirkung des Kalihydrates auf Indigo darboten, eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit denen hatten, welche er früher bei der Be-

*) Buchner's Repertorium Bd. XXVIII S. 70.

handlung von Lycopodium mit demselben Agens beobachtet. Er wiederholte daher seine früheren Versuche und fand diese Aehnlichkeit in jeder Hinsicht bestätigt. Nach einer umständlichen Beschreibung seines Verfahrens zur Darstellung der flüchtigen Säure aus dem Indigo, welches der oben angegebenen vollkommen gleicht, sagt Winkler: Bei der Zersetzung des Indigos entwickelte sich Ammoniak, und beim Auflösen des Rückstandes in Säure, verbreitete sich ein höchst unangenehmer, an die Indigoküpe erinnernder Geruch, von welchem auch das Destillat nicht frei war. Dieses Destillat, welches eine stark saure Reaction besafs, wurde mit Kalkhydrat neutralisirt, filtrirt, auf dem Wasserbade abgedampft und das erhaltene Kalksalz mit seinem doppelten Gewichte starker Phosphorsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure war ziemlich concentrirt und ihr Geruch hatte in der That eine täuschende Aehnlichkeit mit dem der Valeriansäure, obgleich noch ein unangenehmer Beigeruch bemerklich war. Winkler beschreibt alsdann die Darstellung der Säure aus Lycopodium und bemerkt, dafs sich, wenn der Rückstand mit Schwefelsäure übersättigt wird, keine feste Substanz, wie beim Indigo, sondern eine ölartige Verbindung von gelber Farbe abscheidet, und dafs die Auflösung einen viel widerlicheren Geruch besitzt, als die von Indigo erhaltene. Er erwähnt ferner, dafs das Barytsalz der aus Indigo und Lycopodium erhaltenen Säuren, einen zusammenziehenden Salzgeschmack besitzt, und dafs bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sogleich *kein Niederschlag* entsteht; nach einiger Zeit zersetzt sich die Silberlösung unter Ausscheidung von Silber. Erhitzt man das Barytsalz mit salpetersaurem Silberoxyd zum Sieden, so erfolgt sogleich eine Reaction von Silber, gerade so wie beim Erhitzen von ameisensaurem Baryt mit einem Silbersalz.

Folgende sind nun die Schlüsse, welche Winkler aus seinen Versuchen zieht. Die Säuren, die durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigo und Lycopodium entstehen, und welche als

identisch gelten müssen, sind keine Valeriansäure, und von Ameisensäure höchst wahrscheinlich nicht verschieden. Die Thatsache, dafs das Barytsalz dieser Säure bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure den eigenthümlichen Geruch von Valeriansäure liefert, bleibt jedoch immer bemerkenswerth.

Die Versuche von Winkler haben über diesen Gegenstand kein Licht verbreitet, die Streitfrage bleibt unentschieden wie zuvor. Hätte dieser intelligente Chemiker eine Analyse des Salzes angestellt, welches er erhielt, so würde ihm die wahre Natur der durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigo und Lycopodium erhaltenen Säuren nicht entgangen seyn. Die äufseren Eigenschaften, Geschmack und Geruch, führen nur zu leicht zu Täuschungen jeder Art; das Einzige, was in einem solchen Falle entscheiden kann, ist die Elementaranalyse.

In einigen Bemerkungen, welche Prof. Erdmann *) der Mittheilung von Winkler's Untersuchung hinzufügt, erwähnt derselbe, dafs er ebenfalls den Gerhardt'schen Versuch wiederholt, aber auch nur Spuren von Valeriansäure erhalten habe. Er schliefst hieraus, dafs die Erzeugung der Valeriansäure aus Indigo an gewisse Bedingungen geknüpft seyn müsse, welche in Winkler's und seinen Versuchen nicht eingehalten worden seyen: und dafs aus demselben Grunde auch Fritzsche bei seinem weitläufigen Untersuchungen über die Einwirkung des Kalihydrats auf Indigo, keine Valeriansäure erhalten habe. Er fügt schliefslich noch die Bemerkung bei, dafs Gerhardt im Augenblick mit einer ausführlichen Untersuchung des Baldrianöls beschäftigt sey und räth, jedes Urtheil über seine Entdeckung bis zum Erscheinen seiner Abhandlung zu suspendiren, in welcher er gewifs die näheren Verhältnisse angeben würde, unter dann sich die Valeriansäure aus Indigo erzeugt.

---

*) Erdmann's Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVII. S. 250.

Diese Abhandlung *) ist seitdem erschienen, aber obgleich Hr. Gerhardt weitläufig bei der Bildung der Valeriansäure aus Valerol verweilt, sogar die Analyse eines Silbersalzes der auf diesem Wege erzeugten Säure mittheilt, so erfahren wir dennoch keine weiteren Details über die Bildung dieser Säure aus Indigo.

Um daher diese Frage zu endlicher Entscheidung zu bringen, foderte mich mein verehrter Lehrer, Hr. Prof. Liebig, auf, von Neuem über diesen Gegenstand einige Versuche anzustellen, namentlich aber die Säure, welche sich bildet, der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, möge es mir gestattet seyn, noch einige Bemerkungen vorauszuschicken. Hr. Gerhardt hat nicht angegeben, ob er sich bei seinen Versuchen des reinen Indigoblaus oder des Indigos des Handels bedient hat, welcher, wie man weifs, noch eine grofse Menge von Beimengungen enthält. Seiner Gleichung nach ist aber die Valeriansäure Hauptproduct und entsteht direct aus Indigoblau.

Betrachtet man jedoch die unzweifelhaften Angaben, welche bis jetzt über die Einwirkung des Kalis aus Indigo vorliegen, etwas genauer, so mufs schon aus theoretischen Gründen die Bildung von Valeriansäure in hohem Grade problematisch erscheinen.

Die Einwirkung des Kalis auf Indigo ist ein wahrer Oxydationsprocefs. Je nach der Dauer dieser Einwirkung und der Concentration des Kalis, werden verschiedene Producte gebildet, indem sich eine kleine oder gröfsere Anzahl von Kohleaequivalenten auf Kosten des Wassers oxydirt, dessen Wasserstoff theilweise entweicht, theilweise in die neuen Verbindungen eingeht. Es ensteht zuerst Anthranilsäure:

$$\underbrace{C_{16}\ N_5\ NO_2}_{\text{Indigo,}} + 6\ HO = \underbrace{C_{14}\ H_7\ NO_4}_{\text{Anthranilsäure,}} + 2\ CO_2 = 4\ H$$

*) Diese Annal. Bd. XL. S.

welche bei weiterer Einwirkung in Kohlensäure und Anilin (Krystallin) zerfällt:

$$\underbrace{C_{14}\ H_7\ NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}} = 2\ CO_2 + \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}}$$

In dem entweichenden Anilin aber entzieht sich der ganze Kohlenstoff, welcher zur Bildung von Valeriansäure noch dienen konnte, der weiteren Einwirkung des Kalis.

Betrachtungen, wie die Vorstehenden, machten mir die Erzeugung der Valeriansäure aus Indigo in hohem Grade *unwahrscheinlich.*

Bei meinen Versuchen studirte ich zuerst die Einwirkung des Kalis auf reinen Indigo. Reiner Indigo (welchen ich der Güte des Hrn. Prof. Liebig verdanke) wurde in einer silbernen Schale mit Kalihydrat so lange erhitzt, bis sich beim Behandeln einer Probe mit Wasser und Säuren erwiefs, dafs der Farbstoff vollkommen zerlegt war. Der ganze Rückstand wurde nun mit einem schwachen Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgte ein heftiges Aufbrausen von Kohlensäure, mit welcher sich ein eigenthümlicher, an frischen Kuhharn erinnernder Geruch entwickelte. — Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem, was sich beim Säurezusatz ausgeschieden hatte (Chrysanilsäure? Anthranilsäure etc.) abfiltrirt und destillirt. Ich erhielt eine klare Flüssigkeit, welche den vorerwähnten Geruch und eine sehr saure Reaction besafs. Die Flüssigkeit wurde nun mit reinem, kohlensaurem Baryt versetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Der Rückstand war von glasigem Ansehen und von gelblicher Farbe. Er fühlte sich an wie Gummi und hinterliefs auf der Zunge nach einigen Augenblicken einen sehr unangenehmen, bitteren Geschmack. Eine Probe, welche mit concentrirter Schwe-

felsäure behandelt wurde, entwickelte einen starken Geruch nach Essigsäure, welcher jedoch noch den Beigeruch enthielt, den Winkler beschrieben hat. Ich erhielt etwa 0,400 Grm. dieses Salzes aus einer Unze reinen Indigos.

Um eine hinlängliche Menge dieses Salzes zur Analyse zu erhalten, behandelte ich etwa ein halbes Pfund Indigo auf die beschriebene Weise mit Kali, zersetzte den Rückstand mit Schwefelsäure und unterwarf die filtrirte Flüssigkeit der Destillation. Das Destillat wurde alsdann mit kohlensaurem Baryt zum Sieden erhitzt und das erhaltene Barytsalz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dieses Salz destillirte ich nun, um die reine Säure zu erhalten, mit concentrirter Phosphorsäure. Die Flüssigkeit, welche überging, war in hohem Grade sauer und roch nach Essigsäure. Ich vermischte nun den gröfseren Theil davon mit kohlensaurem Baryt und liefs die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen. Alsdann wurde sie zum Sieden erhitzt, filtrirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Nach zwei Tagen erhielt ich aus der Lösung ein glänzend weifses Salz, welches in schiefen, rhombischen Prismen krystallisirt war. Ich prefste es sorgfältig zwischen Fliefspapier, pulverte es und trocknete es alsdann während dreier Tage im Wasserbade. Ich erhielt auf diese Weise 5,84 Grm. Salz.

Wurde dieses Salz mit Alkohol und Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so war Essigäther unverkennbar wahrzunehmen. Trocken in einer Eprouvette mit arseniger Säure erhitzt, entwickelt es den furchtbaren Geruch nach Alcarsin (Kakodyloxyd). Die Auflösung des Salzes gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, körnigen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd entstand eine beträchtliche flockige Fällung, welche im ersten Augenblicke blendend weifs war, alsdann röthlich wurde und sich beim Erhitzen schwärzte.

Die übrig gebliebene Quantität Säure wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwendet. Zu dem Ende wurden zuerst einige

Tropfen Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt und dann unter Vermeidung eines Ueberschusses mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit einer Mischung von Alkohol und Wasser — in dieser Mischung ist er weniger löslich — gewaschen und vor dem Lichte geschützt, auf dem Wasserbade getrocknet.

Analyse des Barytsalzes.

I. 0,2405 Grm. Salz zum Glühen erhitzt, gaben 0,1885 Grm. kohlensauren Baryt = 0,1464 Baryt.

II. 0,7790 Grm. Salz mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gaben 0,7360 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4830 Grm. Baryt.

Die folgenden Bestimmungen III und IV, verdanke ich der Güte meines Freundes Hrn. C. F. O. Glassford.

III. 0,5585 Grm. Salz zum Rothglühen erhitzt, gaben 0,4225 Grm. kohlensauren Baryt = 0,3436 Grm. Baryt.

IV. 0,4425 Grm. kohlensauren Baryt gaben, nach der Behandlung mit Schwefelsäure, 0,4970 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3261 Grm. Baryt.

V. 0,7699 Grm. Salz in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, gaben 0,7140 schwefelsauren Baryt = 0,4688 Grm. Baryt.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.		III.		IV.		V.
Baryt	60,860	—	62,000	—	61,52	—	58,45	—	60,85
Säure	39,140	—	38,000	—	38,48	—	41,55	—	39,15
	100,000	—	100,000	—	100,00	—	100,00	—	100,00

	Mittel d. Vers.		Theorie
Baryt	60,736	—	60,016
Säure	39,264	—	39,984
	100,000	—	100,000

und folgende Atomgewichte für die Säure:

I.		II.		III.		IV.		V.
615,40	—	586,46	—	598,63	—	678,50	—	615,64

Mittel d. Vers.		Theorie
618,93	—	643,19

Analyse des Silbersalzes.

0,2195 Grm. Salz hinterliefsen nach dem Glühen 0,1445 Grm. Silber = 0,15519 Grm. Silberoxyd.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Versuch		Theorie
Silberoxyd	70,70	—	69,48
Säure	29,30	—	30,52
	100,00	—	100,00

und folgendes Atomgewicht der Säure:

Versuch		Theorie
601,62	—	643,19.

Verbrennung des Barytsalzes.

0,501 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,341 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser. Diesen Zahlen entsprechen die in der folgenden Zusammenstellung gegebenen Procente, wobei als Barytgehalt das Mittel der verschiedenen vorher angeführten Bestimmungen genommen wurde.

			Theorie				Versuch.
4	Aeq.	Kohle	300,000	—	18,816	—	18,562
3	„	Wasserstoff	37,500	—	2,352	—	2,483
3	„	Sauerstoff	300,000	—	18,816	—	18,219
1	„	Baryt	956,880	—	60,016	—	60,736
			1594,390	—	100,000	—	100,000.

Formel: $C_4 H_3 O_3 + BaO$.

Ich will nun einige Versuche mittheilen, welche ich bei dieser Gelegenheit mit Lycopodium angestellt habe *).

*) Ich fand, dafs wenn man Lycopodium mit Aether oder Alkohol behandelt, diese Flüssigkeiten eine gelbe Farbe annehmen und nach dem Filtriren und Abdampfen ein dunkles Oel von eckelhaftem Geruch liefern. Ich habe mich noch nicht viel damit beschäftigt.

Ich behandelte etwa 2 Unzen dieses Körpers mit Kali gerade so wie den Indigo. Bei der Zersetzung des Rückstandes mit Schwefelsäure, schied sich eine dunkelbraune, nach saurer Milch riechende Materie aus. Die Flüssigkeit wurde von diesem Körper abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Das Destillat mischte ich wie früher mit kohlensaurem Baryt, filtrirte die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit und verdampfte sie auf dem Wasserbade. Das Barytsalz, welches auf diese Weise erhalten wurde, besafs alle Eigenschaften des aus Indigo erhaltenen, reichte jedoch nicht hin, um eine Analyse davon zu machen.

Ich nahm daher das zweite Mal eine viel gröfsere Menge Lycopodium und erhitzte es so lange mit Kali, bis sich beim Versetzen mit einer Mineralsäure kein fester Körper mehr ausschied. Ich übersättigte nunmehr den ganzen Rückstand mit Schwefelsäure, wobei sich ein dunkelbraungelbes Oel *) ausschied von äufserst starkem Geruch nach Excrementen, welchen Geruch auch die Flüssigkeit besafs, wahrscheinlich von Spuren dieses Oeles, welche sich in der Schwefelsäure gelöst hatten. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt, sie besafs denselben Geruch und war in hohem Grade sauer. Ich stellte nun auf die schon mehrfach angegebene Weise ein Barytsalz dar und unterwarf dasselbe, mit dem schon früher erhaltenen vereint, der Destillation mit Phosphorsäure. Das Destillat war in hohem Grade sauer, es zersetzte unter Aufbrausen die löslichen Carbonate. Mit dieser concentrirten Säure stellte ich ein Baryt- und Silbersalz dar. Sie glichen den aus Indigo erhaltenen Sal-

---

*) Filtrirt man die ätherische Lösung dieses Körpers durch Thierkohle, so verliert sie weder Farbe noch Geruch. Er löst sich in schwacher Kalilauge und giebt beim Behandeln mit Kochsalz eine Natronseife. Er löst sich nur wenig in Mineralsäuren. Die ätherische Lösung des Oels hinterläfst nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher unter dem Mikroskope gesehen, ein krystallinisches Ansehen zeigt.

zen, allein es gelang mir nicht, sie durch Umkrystallisation von dem eigenthümlichen Geruch zu befreien. Ein halbes Pfund Lycopodium lieferte mir 5,3 Grm. Barytsalz und 3,12 Grm. Silbersalz.

Analyse des Barytsalzes.

I. 0,4240 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,3119 Grm. kohlensauren Baryt = 0,2422 Grm. Baryt.

II. 0,4080 Grm. Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gaben 0,3600 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2362 Grm. Baryt.

III. 0,3480 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,258 Grm. kohlensauren Baryt = 0,2003 Grm. Baryt.

IV. 0,732 Grm. Salz gaben, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,6670 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4309 Baryt.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.		III.		IV.
Baryt	57,122	—	57,892	—	57,56	—	58,83
Säure	42,878	—	42,108	—	42,44	—	41,17
	100,000	—	100,000	—	100,00	—	100,00.

Mittel d. Vers.		Theorie
57,850	—	60,016
42,150	—	39,984
100,000	—	100,000

und folgende Atomgewichte der Säure:

I.		II.		III.	IV.
718,25	—	695,97	—	705,59	670,15

Mittel d. Vers.		Theorie
697,49	—	643,189.

Analyse des Silbersalzes.

0,356 Grm. Silbersalz in Wasser gelöst und mit Chlorwasser-

stoffsäure gefällt, gaben 0,3010 Grm. Chlorsilber = 0,2435 Silberoxyd.

	Versuch		Theorie
Silberoxyd	68,400	—	69,390
Säure	31,600	—	30,610
	100,000	—	100,000.

Atomgewicht der Säure:

Versuch		Theorie
670,640	—	643,189

Verbrennung des Barytsalzes.

0,4498 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,314 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser.

Procentische Zusammensetzung:

			Theorie				Versuch
4 Aeq.	Kohle	300,000	—	18,816	—	19,040
3 „	Wasserstoff	37,500	—	2,352	—	3,280
3 „	Sauerstoff	300,000	—	18,816	—	19,830
1 „	Baryt	956,880	—	60,016	—	57,850
		1594,380	—	100,000	—	100,000.

Formel : $C_4 H_3 O_3 + BaO$.

Aus den vorstehenden Versuchen können folgende Schlufsfolgerungen gezogen werden.

Die Säure, welche aus Indigo und Lycopodium durch die Einwirkung von Kalihydrat entsteht, ist nichts Anderes als Essigsäure.

Die Essigsäure, welche man bei der Behandlung von Indigo mit Kalihydrat erhält, scheint sich aus fremden Substanzen zu bilden, welche dem reinen Indigoblau beigemischt sind. Der reducirte Indigo, welcher jedoch auch noch nicht absolut rein war, gab in der That eine viel geringere Quantität Essigsäure als der Indigo des Handels.

Die Valeriansäure endlich, welche Hr. Gerhardt erhielt — denn an dem Factum kann bei einem so ausgezeichneten Chemiker nicht gezweifelt werden — mufs von der Gegenwart irgend eines fremden Stoffes in dem Indigo, den er anwandte, hergeleitet werden.

Ich kann diese Notiz nicht schliefsen, ohne gegen meinen Freund, Hrn. Dr. A. W. Hofmann, meinen Dank auszusprechen für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mich jeder Zeit bei meinen Versuchen unterstützt hat.

Ueber die Reduction von Eisenoxydsalzen durch vegetabilische Substanzen;

von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical society am 1. April 1844.)

Im Verlaufe einiger Untersuchungen habe ich neuerdings Gelegenheit gehabt zu bemerken, dafs einige der gewöhnlichsten vegetabilischen Substanzen die Eisenoxydsalze mit der gröfsten Leichtigkeit zersetzen.

Eine Quantität gewöhnliches Wiesengras wurde in eine ziemlich verdünnte kalte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd getaucht. Nach Verlauf einer halben Stunde gab die Flüssigkeit mit Ferridcyankalium einen tiefblauen Niederschlag; ein Beweis, dafs sich eine beträchtliche Menge Eisenoxydsalz gebildet hatte. Nach drei Tagen wurde die Flüssigkeit von Neuem untersucht, es fand sich, dafs alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden war. Mehrere andere grüne Vegetabilien, als Zweige von Bäumen und Sträuchern, bewirkten denselben Effect, ebenso Wiesenheu, Holzspäne und Sägemehl. Torf und Holzkohle

schienen unter allen Substanzen, welche ich untersuchte, die Reduction mit der gröfsten Leichtigkeit zu bewerkstelligen. Alle zersetzten die Auflösung vollständig in weniger als 24, Torf jedoch schon in 1 — 2 Stunden. Zucker, Stärke, Gummi, Weingeist, Terpentinöl und Papierschnitzeln, obwohl in der Kälte ohne Action, bewirkten sämmtlich beim Sieden eine theilweise Reduction des Oxyds. Die erwähnten Substanzen verhielten sich gegen eine Auflösung von Eisenchlorid grade so wie gegen schwefelsaures Eisenoxyd.

Notiz über den Euchroit.

Die von Hrn. Kühn S. 128 mitgetheilte Analyse des Euchroits von Libethen erinnert mich an eine Analyse desselben Minerals, die ich bereits vor einigen Jahren auf den Wunsch meines Collegen Hausmann angestellt habe und deren Resultat mit dem schon 1825 von Turner *) erhaltenen, im Wesentlichen übereinstimmte.

Beim Glühen verlor das Mineral 18,39 pC. Wasser.

In Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssigem, kohlensaurem Natron versetzt, abgedampft und die Masse geglüht, gaben 0,786 Euchroit 0,378 oder 48,09 pC. Kupferoxyd.

Die alkalische Lösung mit Ammonium-Sulfhydrat gekocht und durch Salzsäure gefällt, gab reines Schwefelarsenik, dessen Menge nicht bestimmt wurde. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, mit Ammoniak und salpetersaurem Kalk versetzt, wurden 0,005 Grm. phosphorsaurer Kalk erhalten.

Das Kupferoxyd enthielt 0,004 Grm. Nickeloxyd und 0,001

*) Poggend. Annal. Bd. V S. 165.

Grm. Eisenoxyd. Es wurde in Salzsaure gelöst und die Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit fällte Ammonium-Sulfhydrat schwarzes Schwefelnickel, gemengt mit etwas Schwefeleisen. Diese Data, denen ich Turners Analyse beifügen will, gaben folgende Zusammensetzung:

			Berechnet nach
	Turner	W.	$\dot{Cu}_4 \overset{.....}{As} + 7\dot{H}$
Arseniksäure	33,02	33,22	34,21
Kupferoxyd	47,85	48,09	47,09
Wasser	18,80	18,39	18,70
Nickeloxyd Eisenoxydul Phosphorsäure	unwesentliche kleine Mengen.		

Offenbar mufs das Mineral als aus $(\dot{Cu}_3 \, {}^{2}\overset{.....}{As} + 6\dot{H}) + (\dot{Cu}\,\dot{H})$ zusammengesetzt betrachtet werden.

Diese Analyse bestätigt also die von Kühn mitgetheilte.

W.

Ueber die Entstehung des Albumins in den Pflanzen.

Bei Abschlufs der Luft lösen sich, nach Mulder, Fibrin und coagulirtes Albumin allmälig in starker Salzsäure zu einer strohgelben Flüssigkeit, welche mit Sauerstoff in Berührung dieses Gas absorbirt und zuletzt schwarz wird. Es bildet sich hierbei Salmiak und humussaures Ammoniak, oder wenn man will, die Ammoniakverbindung eines Körpers, der sich direct durch Einwirkung der Salzsäure auf Zucker hervorbringen läfst. Der nach dem Eintrocknen der schwarz gewordenen Auflösung bleibende Rückstand ergab in Mulder's Analyse folgende Zusammensetzung:

38,28 Kohlenstoff, 6,12 Wasserstoff, 11,09 Stickstoff, 22,65 Sauerstoff, 21,86 Chlor, auf welche Verhältnisse Mulder die Formel:

$$C_{40}\ H_{78}\ {}^{*)}\ N_{10}\ O_{20}\ Cl_{6}$$

berechnet.

Nicht minder genau entspricht dieser Analyse die Formel:

$$C_{48}\ H_{12}\ N_{94}\ O_{24}\ Cl_{10}.$$

Nach diesen Verhältnissen enthalten die durch Salzsäure unter dem Einflusse des Sauerstoffs auf Fibrin und Albumin gebildeten Producte die Elemente von

$$\left.\begin{array}{llllll} \text{Proteïn} & C_{48} & N_{12} & H_{72} & O_{14} & \\ \text{Wasser} & & & H_{12} & O_{6} & \\ \text{Sauerstoff} & & & & O_{4} & \\ \text{Salzsäure} & & & H_{10} & & Cl_{10} \\ \hline & C_{48} & N_{12} & H_{94} & O_{24} & Cl_{10} \end{array}\right\} \text{oder von} \left\{\begin{array}{lllll} \text{Gummi} & C_{48} & & H_{48} & O_{24} \\ \text{Ammon.} & & N_{2} & H_{6} & \\ \text{Salmiak} & & N_{10} & H_{40} & Cl_{10} \\ \hline & C_{48} & N_{12} & H_{94} & Cl_{10} \end{array}\right.$$

Es kann mithin der organische Grundstoff der Thiersubstanzen als entstanden betrachtet werden durch die Vereinigung des Zuckers und des Ammoniaks, und durch Austreten der Elemente von Wasser und Sauerstoff:

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{Zucker} & C_{48} & & H_{96} & O_{48} \\ \text{Ammoniak} & & N_{12} & H_{36} & \\ \hline & C_{48} & N_{12} & H_{132} & O_{48} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lllll} \text{Proteïn} & C_{48} & N_{12} & H_{72} & O_{14} \\ \text{Sauerstoff} & & & & O_{4} \\ \text{Wasser} & & & H_{60} & O_{30} \\ \hline & C_{48} & N_{12} & H_{132} & O_{48} \end{array}\right.$$

In der fünften Ausgabe des Geigers'chen Handbuches habe ich diese Entwickelung, wiewohl in der Formel des Zuckers fehlerhaft, angegeben, was ich nach dem Obigen zu berichtigen bitte.

J. L.

---

*) H = 6,25; N = 88,52; Cl = 221,32

Darstellung des Schwefelcyankaliums.

In meiner Abhandlung über Mellon habe ich S. 349 eine neue Methode für die Darstellung des Schwefelcyankaliums angegeben, welche in den Gewichtsverhältnissen der hierzu nöthigen Materialien nicht richtig ist. Anstatt 46 Theile Blutlaugensalz, 17 Theile kohlensauren Kali und 16 Thl. Schwefel, soll es heifsen: 46 Theile geröstetes Blutlaugensalz, 17 Thl. kohlensaures Kali und *zweiunddreifsig* Thl. Schwefel.

Das Verhältnifs ist nämlich so berechnet, dafs auf 1 Atom Blutlaugensalz 8 At. Schwefel genommen werden sollen; von den 8 Atomen Schwefel treten 6 Atome an das Cyan, um damit Schwefelcyan, und 2 Atome an das Eisen, um damit Schwefeleisen ($Fe\ S_2$) zu bilden. Das Kali reicht hin, um das Eisen zu ersetzen.

Die Menge des Kalis ist um ¼ Aequivalent zu niedrig, allein es ist besser eine kleine Quantität Schwefelcyankalium verloren zu geben, als sich der Gefahr auszusetzen, das Präparat mit Schwefelkalium verunreinigt zu erhalten.

J. L.

Ausgegeben am 24. August 1844.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LI. Bandes drittes Heft.

Untersuchung des Knoblauchöls;

von *Theodor Wertheim.*

Bekanntermafsen ist der Knoblauch ein sehr beliebtes Genufsmittel des gemeinen Mannes in manchen Ländern; namentlich wird er in Böhmen, Polen und Ungarn in grofser Quantität angebaut und consumirt. Er verdankt diese Anwendung hauptsächlich der Gegenwart eines schwefelhaltigen, flüchtigen Körpers, des sogenannten Knoblauchöls. Alles, was man bisher von diesem Körper wufste, beschränkt sich auf einige dürftige Angaben in Betreff des rohen Productes, welches durch Destillation der Zwiebeln von Allium sativum mit Wasser gewonnen wird; auch sind überhaupt bisher noch so wenige organische Schwefelverbindungen näher untersucht, dafs das Studium eines jeden derartigen Körpers Resultate für die Wissenschaft zu liefern versprach. Ich unterwarf defshalb das flüchtige Knoblauchöl einer ausführlicheren chemischen Untersuchung; sie wurde in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher und unter seiner gütigen Anleitung ausgeführt, und die vorliegende Abhandlung ist das Resultat derselben, so weit sie bisher gediehen ist.

Um Knoblauchöl darzustellen, werden die sorgfältig zerstampften Zwiebeln von Allium sativum in einer geräumigen Blase mit Wasser destillirt. Mit den ersten Antheilen des Was-

sers geht auch die gröfste Menge des Oeles über. Ein Centner Knoblauch liefert 3 — 4 Unzen dieses unreinen Productes. Dasselbe bildet eine dunkelbraungelbe, ölartige Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt und den widerlichen, eigenthümlichen Geruch des Knoblauchs im höchsten Grade besitzt. Das darüberstehende Wasser enthält eine nicht unbedeutende Menge davon in emulsionartiger Auflösung. Bei den späteren Operationen wurde es immer wieder in die Blase zurückgegossen. Das so erhaltene rohe Product läfst sich nicht ohne besondere Vorsicht für sich destilliren, denn erhitzt man es bis zum Siedpunkte, der ungefähr bei 150° C. liegt, so tritt plötzlich eine rasche Erwärmung ein, begleitet von einer unaufhaltsamen Zersetzung. Es entwickeln sich Dämpfe von unerträglichem, erstickendem Geruche, ohne dafs eine Spur von Knoblauchöl übergeht, während eine klebrige, schwarzbraune Masse im Grunde der Retorte zurückbleibt. Bevor noch diese Zersetzung eintritt, etwa bei 140°, wird sie gleichsam angekündigt durch eine auffallende Farbenveränderung der Flüssigkeit. Das vorher braungelbe Oel wird allmälig tief dunkelbraun gefärbt. Um die Destillation des ursprünglichen Productes für sich zu bewerkstelligen, mufs dieselbe im Wasserbade vorgenommen werden, wobei, ohne dafs die Flüssigkeit zum Sieden kommt, reineres Oel ziemlich rasch abdunstet. Man kann die Operation etwas beschleunigen, wenn man statt des Wasserbades ein Bad von Kochsalzlösung anwendet. Man erhält auf diese Weise nach einmaliger Rectification des rohen Oels für sich, bereits ein reineres Product, als man durch mehrmalige Rectification mit Wasser erhalten würde. Das so gereinigte Oel ist zum Unterschiede von dem rohen leichter als Wasser, und wird beim Sieden nicht zersetzt. Es ist blafsgelb gefärbt und besitzt den unveränderten Geruch des ursprünglichen Oels, nur dafs er an Widrigkeit abgenommen hat. Nur die letzten Antheile sind tiefer gelb gefärbt, auch gehen sie langsamer über als die früheren, und sind schwerer als Wasser. Hat man die Destil-

lation so lange fortgesetzt, bis nichts mehr übergeht, so bleibt im Grunde der Retorte eine dunkelbraune, schwerflüssige Masse von sehr widrigem Geruche zurück. Die ganze Menge des Rectificates beträgt etwa $^2/_3$ des rohen Productes. Das rectificirte Knoblauchöl ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine stürmische Zersetzung; nach vollendeter Reaction enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure und Oxalsäure; beim Verdünnen derselben mit Wasser scheiden sich gelblichweifse Flocken ab. Concentrirte Schwefelsäure löst das rectificirte Knoblauchöl mit purpurrother Farbe auf; beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser wird, allem Anscheine nach, unverändertes Oel wieder abgeschieden. Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von wasserfreiem Oel in grofser Quantität absorbirt; die tief indigblaue Flüssigkeit wird aber schon durch längeres Stehen an der Luft allmälig, durch gelinde Erwärmung oder Verdünnung mit Wasser augenblicklich fast vollständig entfärbt. Die Auflösungen von Salzen der meisten Metalloxyde bewirken keine Veränderung; aber mit den Lösungen mehrerer edlen Metalle entstehen eigenthümliche Reactionen. Eine Auflösung von Platinchlorid giebt mit rectificirtem Knoblauchöl einen reichlichen, gelben Niederschlag. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bewirkt damit eine starke, weifse Fällung. Mit salpetersaurem Palladiumoxydul entsteht ein licht kermesbrauner Niederschlag. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt damit eine Fällung von Schwefelsilber hervor, während in der darüberstehenden Flüssigkeit Krystalle anschiefsen. Beim Erhitzen des rectificirten Knoblauchöls mit Aetzkali entwickelt sich keine Spur von Ammoniak; es ist dasselbe mithin stickstofffrei. Mit Kalium zusammengebracht, bildet es Schwefelkalium in Menge; diefs, so wie die Bildung von Schwefelsäure bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, zeigt, dafs das rectificirte Knoblauchöl schwefelhaltig ist. In

diesem Zustande nun ist das Knoblauchöl zwar hinlänglich rein zur Darstellung der meisten Präparate, allein es ist nichts weniger als rein genug zur Ausmittelung seiner Zusammensetzung und selbst vollkommen farbloses, wasserhelles Oel, das man durch nochmalige Rectification der ersteren Antheile des ersten Rectificates leicht erhält, giebt bei der Analyse sehr veränderliche Resultate. Eine Reihe von Bestimmungen, die ich mit so beschaffenem Oele ausgeführt, ergab beträchtlich abweichende Zahlenwerthe; ich führe jedoch einige derselben an, weil sie zu Betrachtungen leiten, mittelst welcher ich auf die geeignete Methode verfiel, jene Beimengungen vollständig zu entfernen, durch welche diese Differenzen herbeigeführt wurden.

I. 0,4810 Grm. über Chlorcalcium entwässertes Knoblauchöl gaben in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt: 1,0220 Grm. Kohlensäure und 0,3545 Grm. Wasser.

II. 0,3700 Grm. Knoblauchöl gaben bei demselben Verfahren 0,8100 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Wasser.

III. 0,5290 Grm. Knoblauchöl gaben hierbei 1,0656 Grm. Kohlensäure und 0,3667 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	59,06	—	60,57	—	55,39
Wasserstoff	8,19	—	8,42	—	7,70.

Unterzieht man diese unter einander so abweichende Resultate einer näheren Vergleichung, so zeigt sich in anderer Hinsicht eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung derselben. Es findet nämlich in jeder dieser Analysen ein und dasselbe relative Verhältniſs des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe statt, so daſs, wenn man in jeder derselben ein und dieselbe willkürlich angenommene Zahl für die gefundene Menge des Kohlenstoffs substituirt und die proportionale Menge des Wasserstoffs sucht, sich auch für diesen fast genau derselbe Werth in jeder derselben ergiebt.

Es verhält sich nämlich:

	Kohlenstoff		Wasserstoff		Kohlenstoff		Wasserstoff
1)	59,06	:	8,19	=	63,33	:	8,78
2)	60,57	:	8,42	=	63,33	:	8,80
3)	55,39	:	7,70	=	63,33	:	8,80.

Warum ich zur Veranschaulichung dieses Verhältnisses eben die Zahl 63,33 und keine andere gewählt habe, wird aus dem Späteren ersichtlich werden. Die in grofser Anzahl ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben die verschiedensten Resultate; fast immer jedoch stellte sich ein Verlust zu Hundert heraus, der einem Gehalt an Sauerstoff zugeschrieben werden mufste. Diese und manche andere Thatsachen, die sich im Verlaufe der Untersuchung ergaben, zusammengehalten mit der angeführten Wahrnehmung eines constanten Verhältnisses der Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen, machten es mir sehr wahrscheinlich, dafs das rectificirte Knoblauchöl ein wechselndes Gemenge mehrerer Schwefelverbindungen und einer Sauerstoffverbindung eines und desselben Radicals sey. Ich werde nun die Methode beschreiben, durch die es mir, von dieser Voraussetzung ausgehend, gelang, diejenige von diesen Verbindungen, die in jenem Gemenge in gröfster Quantität enthalten, vollständig zu isoliren und zugleich auf die Natur der Uebrigen mit vieler Sicherheit schliefsen zu können.

Wirft man Stücke metallischen Kaliums in Knoblauchöl, das durch wiederholte Rectification möglichst gereinigt und sodann über Chlorcalcium vollständig entwässert wurde, so sieht man dieselben sich bald mit einer leberbraunen Schichte bekleiden. Es findet zugleich eine schwache Gasentwickelung statt; das sich entwickelnde Gas brennt mit blafsblauer Flamme. Destillirt man nach einiger Zeit, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, die Flüssigkeit rasch von dem Bodensalze ab, der sich darin gebildet hat, so erhält man ein Destillat, auf welches metallisches Kalium keinerlei Wirkung mehr äufsert. Es besitzt den unveränderten Geruch des rectificirten Knoblauchöls und ist vollkommen farblos,

selbst wenn dieses mehr oder minder gelblich gefärbt angewendet worden war. Es beträgt an Gewicht ungefähr zwei Drittheile des rectificirten Knoblauchöls, das zu seiner Darstellung verwendet wurde und erweiset sich jederzeit von constanter Zusammensetzung. Seine Eigenschaften stimmen im Wesentlichen gänzlich mit denen des rectificirten Knoblauchöls überein. Es stellt eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht als Wasser dar, und kann unter dem Druck seiner eigenen Dämpfe ohne Zersetzung im Sieden erhalten werden. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von rauchender Salpetersäure wird es gleichfalls stürmisch zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus der salpetersauren Flüssigkeit dieselben gelblich weifsen Flocken ab. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Palladiumoxydul und salpetersaurem Silberoxyd entstehen genau dieselben Reactionen, auch sein Verhalten gegen die übrigen Säuren ist vollkommen identisch mit dem des rectificirten Knoblauchöls. Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,2916 Grm. derselben gaben in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt 0,6682 Grm. Kohlensäure und 0,2380 Grm. Wasser.

II. 0,2554 Grm. gaben 0,2005 Grm. Wasser.

III. 0,2846 Grm. von anderer Bereitung, gaben bei demselben Verfahren 0,6565 Grm. Kohlensäure u. 0,2250 Grm. Wasser.

Es würde nicht gelingen, die Oxydation des Schwefels durch rauchende Salpetersäure auf die gewöhnliche Weise selbst in der längsten Röhre ohne starken Verlust zu bewerkstelligen; denn die Reaction der rauchenden Salpetersäure auf das Knoblauchöl findet mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Diesem Uebelstand läfst sich jedoch vollkommen abhelfen, wenn man den Hals der Glashülse, in welcher das Oel eingeschlossen ist, parallel zum Körper derselben umbiegt. Man erhält dadurch gleichsam eine Retorte von sehr kleinen Dimensionen, und die

zum Sieden erhitzte, rauchende Salpetersäure, in welche das so gestaltete Glaskügelchen eingetaucht wird, bewirkt nun ganz allmälig die vollständigste Oxydation der heraustretenden Dämpfe des Knoblauchöls. Nimmt man beiläufig 0,400 Substanz, so dauert die ganze Operation, die übrigens, sobald sie einmal eingeleitet ist, keine weitere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, ungefähr 48 Stunden.

0,3547 Grm. gaben auf die angeführte Weise, mittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, 0,7000 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die angeführten Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet			
Kohlenstoff	63,01		63,43	66,33	—	C_6	455,07
Wasserstoff	9,07	8,72	8,78	8,68	—	H_5	62,40
Schwefel	„	„	27,23	27,99	—	S	201,16.
				100,00	—		718,63.

Die einfachste Formel, welche dieser Zusammensetzung entspricht, ist mithin:

$$C_6\ H_5\ S.$$

Es fragt sich nun, welches die Beimengungen sind, durch welche jene Differenzen in den Ergebnissen der Analyse des rectificirten Knoblauchöls veranlafst werden. Untersucht man den Rückstand in der Retorte nach der Destillation über metallischem Kalium, so findet man in demselben eine bedeutende Menge Schwefelkalium, aufserdem noch eine geringere Menge einer organischen Substanz, die in Wasser unlöslich und in Aether schwer löslich ist, und deren Entstehung mit der oben erwähnten, schwachen Gasentwickelung im nächsten Zusammenhange zu stehen scheint. Die Bildung von Schwefelkalium mufs offenbar von einem Schwefelgehalte herrühren, welcher unabhängig ist von der Constitution des Körpers: $C_6\ H_5\ S$; denn dieser wird, wie erwähnt, von metallischem Kalium nicht weiter verändert. Es ist also gewifs, dafs in dem rectificirten Knoblauchöl noch ein höheres Sulfid von $C_6\ H_5$ enthalten ist, welches bei der Destillation über metallischem Kalium zu $C_6\ H_5\ S$ reducirt wird,

während der Ueberschufs des Schwefels sich mit Kalium zu Schwefelkalium verbindet. Der Verlauf der Untersuchung hat ferner, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Existenz des Körpers: $C_6\ H_5\ O$ gelehrt, es giebt eine später anzuführende Reaction, welche sogar die Gegenwart von $C_6\ H_5\ O$ im rectificirten Knoblauchöl nachweist, es haben endlich mehrere Analysen diesen Punkt über allen Zweifel erhoben. Begreiflicher Weise würde nämlich das dem Körper $C_6\ H_5\ S$ entsprechende Oxyd oder auch ein Gemenge beider einen höheren procentischen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben müsse, als die einfache Schwefelverbindung für sich, und in der That ergab mir die Analyse mit diesem Erfordernifs übereinstimmende Resultate, als ich über Kalium destillirtes Oel untersuchte, bei welchem aber die Einwirkung des metallischen Kaliums noch nicht vollständig beendet war. Offenbar war hier der überschüssige Schwefel des höheren Sulfids durch das metallische Kalium bereits vollständig weggenommen worden, ehe noch das Oxyd des Körpers $C_6\ H_5$ durch dasselbe gänzlich zerlegt war.

I. 0,2650 Grm. so gewonnenen Oeles, gaben 0,6280 Grm. Kohlensäure und 0,2200 Grm. Wasser.

II. 0,2107 Grm. von anderer Bereitung 0,4959 Grm. Kohlensäure und 0,1735 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff	65,17	—	64,73
Wasserstoff	9,22	—	9,15.

Vergleicht man wieder in diesen beiden Analysen die gefundenen Mengen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, so zeigt sich abermals jenes constante, relative Verhältnifs derselben, das beim rectificirten Knoblauchöl stattfand, so dafs, wenn man hier wieder statt der gefundenen Kohlenstoffmengen die Zahl 63,33 (den Ausdruck für den procentischen Kohlenstoffgehalt des reinen Knoblauchöls) substituirt, man ebenfalls bei der proportionalen Berechnung des Wasserstoffs, so wie dort, Zahlen erhält, die von

dem wahren Ausdruck für den Wasserstoffgehalt des reinen Knoblauchöls nicht mehr differiren, als diefs bei Wasserstoffbestimmungen überall zulässig ist. Es findet nur der Unterschied statt, dafs hier ein höherer, procentischer Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen wurde, während die Untersuchung des rectificirten Knoblauchöls stets einen geringeren, procentischen Gehalt ergab, als C_6 H_5 S, d. i. der Formel für das reine Knoblauchöl entspricht. Das zuletzt untersuchte Oel enthielt also neben dem einfachen Sulfide nur noch das Oxyd, während im rectificirten Knoblauchöl noch aufserdem ein höheres Sulfid enthalten war. Das höhere Sulfid, so wie die Sauerstoffverbindung, können nun entweder im Knoblauchöl schon ursprünglich gebildet vorhanden seyn, oder sie können erst später, während der Destillation entstehen und zwar so, dafs Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und hierdurch ein Theil des Oeles oxydirt wird, während der abgeschiedene Schwefel sich mit einem anderen Theile des einfachen Sulfids zu einer höheren Schwefelungsstufe vereinigt. Ich mufs unentschieden lassen, inwiefern der eine oder andere dieser beiden Fälle, oder vielleicht beide neben einander stattfinden. Für den zweiten Fall indefs entspricht der starke durchdringende Geruch des Knoblauchöls und die erwähnte, eigenthümliche Farbenveränderung, die das rohe Oel beim Erhitzen über 100° erleidet.

Die Gasentwickelung und die Abscheidung jener organischen Materie beim Stehen des rectificirten Knoblauchöls über metallischem Kalium, scheint gleichfalls durch die endliche Zersetzung des Oxydes erklärt werden zu müssen.

Ich gehe nun zur Betrachtung der Verbindungen des reinen Knoblauchöls über.

In dem reinen Knoblauchöl oder dem Körper C_6 H_5 S, läfst sich der Schwefel durch sein Aequivalent an Sauerstoff oder Chlor ersetzen; ferner kann der unveränderte Körper mit Schwefelmetallen in Verbindung gebracht werden, und diese Verbin-

dungen bieten den Character von Schwefelsalzen dar, analog den entsprechenden Verbindungen des Schwefeläthyls. Der Gruppe C_6 H_5 kommen mithin alle wesentlichen Merkmale eines organischen Radicals zu; ich schlage für dieses Radical den Namen Allyl = All vor; für das reine Knoblauchöl ergiebt sich alsdann der systematische Name Schwefelallyl oder Allylsulfür.

Platinverbindung.

Wenn man Knoblauchöl mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, so entsteht, wie oben erwähnt, ein gelber Niederschlag. Man erhält ihn von schönerem Ansehen, wenn man alkoholische Auflösungen von Platinchlorid und von Knoblauchöl anwendet. Hat man zur Auflösung sehr concentrirten Weingeist genommen, so erfolgt die Fällung erst nach geraumer Zeit, durch Verdünnung mit Wasser wird sie aber bedeutend beschleunigt, oft augenblicklich bewirkt. Setzt man aber zur concentrirten alkoholischen Lösung rasch eine allzu grofse Menge Wassers hinzu, so scheidet sich vorzüglich, wenn ein Ueberschufs von Knoblauchöl vorhanden ist, der Niederschlag als ein gelbbrauner, harzartiger Körper ab; in diesem Zustande ist er aber schwierig zu reinigen und zu behandeln. Man mufs defshalb mit dem Zusatze von Wasser aufhören, sobald sich eine starke Trübung zeigt. Hat man keinen Ueberschufs von Knoblauchöl angewendet, so ist man dann sicher, nach einiger Zeit einen reichlichen, flockigen Niederschlag erscheinen zu sehen, der seinem Aeufsern nach von Platinsalmiak nicht zu unterscheiden ist. Er wird abfiltrirt, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Dieser Niederschlag ist in Wasser fast gänzlich unlöslich, in Alkohol und Aether, nachdem er sich einmal abgeschieden hat, schwer löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung wird er durch Verdünnen mit Wasser fast vollständig ausgefällt. Erhitzt man ihn allmälig bedeutend über 100°, so wird er zuerst mifsfarbig und endlich völlig schwarz, indem reines Schwe-

felplatin zurückbleibt in so porösem Zustande, dafs es bei stärkerer Erhitzung von selbst zu verglimmen anfängt und fortglimmt, bis nichts als reines Platin übrig ist. Von rauchender Salpetersäure wird diese Verbindung rasch zersetzt, es erfolgt eine vollständige Auflösung, in welcher das Platin zum Theil als schwefelsaures Oxyd, zum Theil als Chlorid enthalten ist. Salzsäure ist ohne Einwirkung, defsgleichen die Lösungen der Alkalien; eben so bewirkt Schwefelwasserstoff nicht die mindeste Veränderung. Aber Schwefelwasserstoffammoniak verwandelt den feurig gelben Niederschlag fast augenblicklich in einen licht kermesbraunen; auf diese Veränderung werde ich später zurückkommen. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

I. 0,3266 Grm. desselben liefsen beim Glühen 0,1590 metallisches Platin zurück.

II. 0,9318 Grm. von späterer Bereitung hinterliefsen beim Glühen 0,4510 metallisches Platin.

III. 1,0730 Grm. hinterliefsen 0,5204 Grm. metallisches Platin.

I. 0,7480 Grm. gaben 0,4860 Grm. Kohlensäure und 0,1927 Grm. Wasser.

II. 0,6330 Grm. gaben 0,1633 Grm. Wasser.

III. 0,7761 Grm. gaben 0,5031 Grm. Kohlensäure und 0,2018 Grm. Wasser.

I. 0,7830 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht beim nachherigen Auflösen in Salpetersäure und Fällen mittelst salpetersauren Silberoxyds 0,3494 Grm. Chlorsilber und 0,0520 Grm. durch Verbrennen der Filterasche erhaltenes metallisches Silber.

II. 0,6365 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,3273 Grm. Chlorsilber und 0,0145 metallisches Silber.

III. 0,8800 Grm. gaben defsgleichen 0,4430 Grm. Chlorsilber und 0,0193 metallisches Silber.

Endlich gaben 0,8200 Grm. beim Glühen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron und Fällen mittelst Chlorbarium 1,0870 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet			
Kohlenstoff	17,87	„	17,82	17,95	—	C_{24}	1820,28
Wasserstoff	2,86	2,87	2,89	2,47	—	H_{20}	248,59
Platin	48,68	48,40	48,50	48,64	—	Pt_4	4933,32
Chlor	13,18	13,43	13,04	13,09	—	Cl_3	1328,00
Schwefel	„	„	18,29	17,85	—	S_9	1810,50
				100,00	—		10141,69,

und geben die rationelle Formel:

$$(Pt\ Cl_2,\ C_6\ H_5\ Cl) + 3\ (Pt\ S_2,\ C_6\ H_5\ S),$$

in welcher 3 At. Platinsulfid-Schwefelallyl mit 1 Atom der entsprechenden Chlorverbindung zusammengruppirt gedacht werden. Folgendes Schema mag dazu dienen, die Möglichkeit der Entstehung dieser Verbindung zu veranschaulichen. Zieht man nämlich von den Elementen von 9 Aeq. Platinchlorid + 9 Aeq. Schwefelallyl, die mit einander in Wechselwirkung getreten sind, die Elemente von 1 Aeq. dieser Verbindung ab, so bleiben die Elemente von 5 Aeq. Platinchlorid + 5 Aeq. Allylchlorür übrig; ich werde zur leichteren Uebersicht das Radical Allyl, durch die Anfangsbuchstaben All bezeichnen:

$$Pt_9\ Cl_{18},\ All_9\ S_9$$
$$-\ Pt_4\ Cl_3,\ All_4\ S_9$$
$$=\ Pt_5\ Cl_{15},\ All_5 = 5\ (Pt\ Cl_2) + 5\ (All\ Cl).$$

Ich weifs nun nicht, ob das auf diese Weise gebildete Allylchlorür in freiem Zustande in der Flüssigkeit enthalten, oder ob es mit Platinchlorid zur Doppelverbindung vereinigt ist; doch spricht für die letztere Ansicht der Umstand, dafs ich mehrere Male bei Anwendung von sehr concentrirten, alkoholischen Auflösungen von Platinchlorid und Schwefelallyl eine geringe Menge goldglänzender Krystallschüppchen erhielt, die jedoch bei der geringsten Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, fast augenblicklich verschwanden. Sie sind bis jetzt noch nicht näher un-

tersucht. Dafs die oben aufgestellte Formel in der That als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung dieser complicirten Verbindung anzusehen ist, geht auch noch sehr deutlich aus der eigenthümlichen Reaction von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hervor. Damit übergossen, verwandelt sich, wie bereits erwähnt, der schöne gelbe Niederschlag in einen licht kermesbraunen. Doch ist die vollständige Einwirkung erst nach längerer Zeit beendet und mufs durch häufiges Schütteln befördert werden. Die Flüssigkeit enthält Chlorammonium aufgelöst. Der neue Niederschlag ist in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich unlöslich. Erhitzt man ihn bis zu 100°, so nimmt man einen deutlichen Geruch nach Knoblauchöl war, in Folge einer eigenthümlichen Zersetzung; die ich weiter unten auseinandersetzen werde. Er enthält eine reichliche Menge Schwefel, aber kein Chlor mehr. Die Analyse des so veränderten, unter der Luftpumpe getrockneten Niederschlages, gab folgende Resultate:

0,5823 Grm. desselben hinterliefsen beim Glühen 0,3033 Grm. metallisches Platin.

0,4705 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3315 Grm. Kohlensäure und 0,1317 Grm. Wasser.

Der Schwefelgehalt wurde aus dem Verluste bestimmt.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

			berechnet			
Kohlenstoff	19,37	—	19,29	—	C_6	455,07
Wasserstoff	3,11	—	2,65	—	H_5	62,40
Platin	52,09	—	52,38	—	Pt	1233,26
Schwefel	25,43	—	25,68	—	S_3	603,50
	100,00	—	100,00	—		2354,23.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$Pt\ S_2 + C_6\ H_5\ S;$$

der so veränderte Niederschlag ist mithin: Platinsulfid-Schwefelallyl. 3 Aeq. Schwefelwasserstoff-Ammoniak und 1 Aeq. der ursprünglichen Verbindung treten hier in Wechselwirkung und

bilden 3 Aeq. Chlorwasserstoff-Ammoniak und 4 Aeq. dieses neuen Körpers. Wir haben nämlich:

Vor der Reaction:

$3\ (NH_4\ S)$

$(Pt\ Cl + All\ Cl_2) + 3\ (Pt\ S_2 + All\ S).$

Nach der Reaction:

$3\ (NH_4\ Cl)$

$(Pt\ S_2 + All\ S) + 3\ (Pt\ S_2 + All\ S) = 4\ (Pt\ S_2 + All\ S).$

Das Trocknen dieser Substanz mufs, wie erwähnt, unter der Glocke der Luftpumpe vorgenommen werden; denn beim Erhitzen auf 100° geht ein bestimmter Antheil Schwefelallyl fort, indem eine etwas dunkler gefärbte Verbindung von weniger Schwefelallyl mit mehr Platinsulfid zurückbleibt. Wenn dieser Punkt der Zersetzung erreicht ist, bleibt das Gewicht der Substanz constant, selbst wenn nun die Temperatur im Oelbade bis über 140° gesteigert wird. Zwischen 150° und 160° beginnt eine neue Gewichtsabnahme, die jedoch gleichfalls ihre bestimmten Gränzen hat und eine Verbindung zurückläfst, die noch weniger Schwefelallyl enthält und noch etwas dunkler gefärbt ist als die vorige.

0,2460 Grm. völlig trockener Verbindung, verloren an Gewicht bei 100° 0,0120 Grm., bei weiterem Erhitzen im Oelbade bis zur Temperatur von 160° 0,0235 Grm., also fast genau das Doppelte.

Dieser Verlust entspricht in 100 Theilen:

			berechnet
Bei 100° C	4,88	—	5,09
„ 160° „	9,55	—	10,16.

Diese Berechnung ergiebt den Verlust von 1 Aeq. Schwefelallyl auf 6 Aeq. Platinsulfid-Schwefelallyl für die Temperatur von 100°; ferner den Verlust von 1 Aeq. Schwefelallyl auf 3 Aequivalente der ursprünglichen Verbindung für die Temperatur von 160°. Es bleibt mithin bei 100° eine Verbindung von 5 Aeq.

Schwefelallyl mit 6 Aequivalenten Platinsulfid zurück; diese verliert bei 160° abermals ein Aequivalent Schwefelallyl und hinterläfst die Verbindung von 2 Aequivalenten Schwefelallyl mit 3 Aequivalenten Platinsulfid. Man könnte vielleicht

$$5\ (\text{All S}) + 6\ (\text{Pt } S_2)$$

richtiger betrachten als eine Verbindung von:

$$3\ (\text{Pt } S_2 + \text{All S}) + 3\ (\text{Pt } S_2) + 2\ (\text{All S})$$

d. i. 3 Atomen der ursprünglichen neutralen Verbindung und 1 Atom derjenigen, die bei 160° zurückbleibt. Es scheint sich wenigstens eine leichtere Erklärung des Stehenbleibens der Zersetzung auf diesem Punkte, bei der Temperatur von 100° darzubieten, wenn man die dadurch entstandene Verbindung als eine Art intermediärer Verbindungsstufe betrachtet. Ich konnte aus Mangel an Material keine Analyse von so veränderter Verbindung vornehmen; doch läfst wohl der erwähnte mit vieler Sorgfalt angestellte Versuch keine anderweitige Deutung zu.

Quecksilberchloridverbindung.

Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und Sublimat, so entsteht augenblicklich ein reichlicher weifser Niederschlag, der sich bei längerem Stehen und besonders bei Verdünnung mit Wasser allmälig noch vermehrt. Dieser weifse Niederschlag ist ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen; kocht man ihn mit gröfseren Mengen starken Weingeistes längere Zeit hindurch, so löst derselbe die Eine davon auf, während die Andere ungelöst zurückbleibt. Die Menge des unlöslichen Antheils ist bei weitem überwiegend. Die in Weingeist gelöste Substanz wird durch Verdünnen desselben mit sehr viel Wasser nach längerem Stehen fast vollständig herausgefällt. Nach dem Waschen und Trocknen stellt sie ein ziemlich schweres, vollkommen weifses Pulver dar, das im directen Sonnenlichte an der Oberfläche geschwärzt wird. In Alkohol und Aether ist diese Verbindung ziemlich schwer löslich, in Wasser

ganz unlöslich. In höherer Temperatur schwärzt sie sich unter Entwicklung lauchartig stinkender Dämpfe und dem Geruche nach schwefliger Säure. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, gibt sie ein Sublimat von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber. Die Analyse dieser Substanz, bei welcher ich die so zweckmäfsigen Methoden in Anwendung brachte, die Bunsen in seiner Abhandlung über die Kakodylreihe anempfiehlt, gab folgende Resultate:

I. 0,7558 Grm. Substanz gaben 0,2958 Grm. Kohlensäure, 0,1050 Grm. Wasser u. 0,4824 Grm. metallisches Quecksilber.

II. 0,9157 Grm. Substanz gaben 0,3563 Grm. Kohlensäure 0,1313 Grm. Wasser u. 0,5850 Grm. metallisches Quecksilber.

III. 1,0286 Grm. von späterer Bereitung gaben 0,4259 Grm. Kohlensäure und 0,1414 Grm. Wasser.

0,7350 Grm. von derselben Bereitung gaben beim Glühen mit Aetzkalk und chlorsaurem Kali 0,4653 Grm. metallisches Quecksilber.

0,5996 Grm. von derselben Bereitung gaben mit Aetzkalk geglüht beim Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,3558 Grm. Chlorsilber und 0,0324 durch Verbrennen der Filterasche erhaltenes metallisches Silber.

Der Schwefel wurde aus dem Verluste bestimmt.

Die angeführten Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet		
Kohlenstoff	10,76	10,70	11,26	11,33	C_{12}	910,14
Wasserstoff	1,54	1,59	1,70	1,55	H_{10}	124,80
Quecksilber	63,83	63,88	63,31	63,06	Hg_4	5063,20
Chlor	„	„	16,41	16,54	Cl_3	1328,00
Schwefel	„	„	7,32	7,52	S_3	603,50
			100,00	100,00		8029,64

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2\,(Hg\,Cl) + All\,Cl + 2\,(Hg\,S) + All\,S;$$

die Combination des Schwefelsalzes mit dem entsprechenden Doppelchloride ist hier so wenig zu verkennen, wie bei der analogen Platinchloridverbindung. Es wäre noch eine andere Deutung der Zusammensetzung dieses Körpers möglich. Man könnte ihn nämlich betrachten als:

$$(Hg_2\ Cl + All\ Cl_2) + (Hg_2\ S + All\ S_2).$$

Die Vergleichung dieser beiden Formeln zeigt, dafs die Anzahl der Atome der einzelnen Bestandtheile in beiden dieselbe ist. Der wesentliche Unterschied beider würde darin bestehen, dafs in der ersten Schwefelallyl und Allylchlorür die elektropositiven, Quecksilbersulfid und Quecksilberchlorid die elektronegativen Elemente ausmachen würden, während der umgekehrte Fall in der zweiten Formel statt fände, wo ein hypothetisches höheres Sulfid und Chlorid des Allyls dem basischen Quecksilberchlorür und Quecksilbersulfür gegenüber stände. Allein abgesehen davon, dafs die erste Formel in besserem Einklange mit der Formel der Platinchloridverbindung steht, so stellt sie sich auch durch die Reaction mittelst Aetzkali als die einzig richtige heraus. Uebergiefst man nämlich diese Quecksilberverbindung mit einer mäfsig concentrirten Auflösung von Aetzkali, so wird die weifse Farbe augenblicklich von ausgeschiedenem Quecksilberoxyd in eine schön hellgelbe verwandelt, zum sicheren Beweis, dafs das Quecksilber als Quecksilberchlorid und nicht als Chlorür darin enthalten ist. Die angeführte Reaction ist aber auch noch in anderer Hinsicht interessant. Nimmt man nämlich durch verdünnte Salpetersäure das ausgeschiedene Oxyd aus dem Niederschlage fort, so bleibt ein vollkommen weifser Körper zurück, der höchst wahrscheinlich nichts Anderes ist, als das durch diesen Procefs isolirte Schwefelsalz $2\ (Hg\ S) + All\ S$? Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, meine diefsfällige Vermuthung durch die Analyse zu prüfen. Die Entstehung des untersuchten Doppelsulfochlorürs mit Quecksilber läfst sich analog der Entstehung des ähnlichen Platinniederschlages deduciren. Zieht man nämlich von den Ele-

menten von 5 Atomen Quecksilberchlorid und 3 Atomen Schwefelallyl, die man sich als mit einander in Wechselwirkung getreten denken mufs, die Elemente von einem Aequivalent dieses Niederschlages ab, so bleiben als Rest die Elemente von einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Allylchlorür:

$$\begin{array}{l} \quad Hg_5\ Cl_5\ \ All_3\ S_3 \\ -\ Hg_4\ Cl_3\ \ All_2\ S_3 \\ \hline =Hg\ \ Cl_2\ \ All\ =\ All\,Cl + Hg\,Cl. \end{array}$$

Eine weitere Untersuchung mufs lehren, in welcher Art vielleicht dieser Rest bei der Bildung des in Weingeist unlöslichen Gemengtheils des ursprünglichen Niederschlags betheiligt ist. Vorläufig kann ich in Betreff dieser andern Verbindung nur Ergebnisse qualitativer Versuche mittheilen. Aus diesen geht hervor, dafs derselbe gleichfalls Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von Allyl, dann Quecksilber, Chlor und Schwefel enthält. Analysen des ursprünglichen Niederschlags, zu einer Zeit ausgeführt wo ich noch nicht wissen konnte, dafs derselbe ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen sey, beweisen überdiefs, dafs der unlösliche Antheil weit mehr Quecksilber und weit weniger Allyl enthält, als die in Weingeist lösliche Verbindung.

Palladiumverbindung.

Wenn man eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul mit einer alkoholischen Auflösung von Knoblauchöl zusammenbringt, so entsteht augenblicklich ein schön kermesbrauner Niederschlag. Man darf jedoch, um diesen Niederschlag nicht mit reducirtem Palladium verunreinigt zu erhalten, keine alkoholischen Auflösungen anwenden, weil eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul in Weingeist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch reducirt wird. Alles Palladium beinahe ist schon nach kurzer Zeit als schwarzes Pulver gefällt und die Auflösung fast vollständig entfärbt. Man setzt vielmehr, um diesen Niederschlag rein zu erhalten, geringere

Mengen von gereinigtem Knoblauchöl allmälig zu einem Ueberschusse einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul hinzu. Man bekommt so einen lockern, licht kermesbraunen Niederschlag, der seinem äufsern Ansehen nach von Platinsulfid-Schwefelallyl kaum zu unterscheiden ist. Bei verschiedenen Bereitungen erhält man ihn je nach der Concentration der Flüssigkeit von etwas verschiedenen Nüancen. Gewaschen und getrocknet bildet er ein geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Beim Erwärmen auf 100° und darüber riecht es mehr oder minder stark nach Knoblauchöl. Bei stärkerem Erhitzen verglimmt es unter Verbreitung eines intensiven Geruches nach schwefliger Säure, mit Zurücklassung von reinem metallischem Palladium. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine rasche Oxydation; in der salpetersauren Flüssigkeit bringt Chlorbarium eine starke Fällung von schwefelsaurem Baryt hervor. Die Analyse des bei 100° getrockneten Niederschlages gab folgende Resultate:

I. 0,8260 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,4095 metallisches Palladium.

II. 0,2512 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1242 metallisches Palladium.

Ferner gaben 0,4185 Grm. 0,3385 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.

Der Schwefelgehalt wurde aus dem Verluste bestimmt.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.		II.		berechnet			
Kohlenstoff	22,24	—	„	—	22,54	—	C_{12}	910,140
Wasserstoff	3,17	—	„	—	3,10	—	H_{10}	124,800
Palladium	49,58	—	49,44	—	49,46	—	Pd_3	1997,697
Schwefel	25,01	—	„	—	24,90	—	S_5	1005,800
	100,00				100,00	—		4038,463

Diese Resultate führen zur Formel:

2 (Al S) + 3 (Pd S).

20*

Man kann sich die Art der Entstehung dieser Verbindung durch nachstehendes Schema versinnlichen. Zieht man von den Elementen von 5 Atomen Schwefelallyl und 3 Atomen salpetersaurem Palladiumoxydul, die man sich, als mit einander in Wechselwirkung getreten, vorstelle, die Elemente von 1 Atom der neu entstandenen Verbindung ab, so bleiben die Elemente von 3 Atomen Salpetersäure und 3 Atomen Allyloxyd übrig:

$$\begin{array}{lllll} & All_5 & S_5 & Pd_3 & N_3\ O_{18} \\ - & All_2 & S_5 & Pd_3 & \\ \hline = & All_3 & & & N_3\ O_{18} = 3\ (All\ O) + 3\ (N\ O_5). \end{array}$$

Es entsteht hier die Frage, in welcher Form das nothwendiger Weise entstandene Allyloxyd in der Flüssigkeit enthalten seyn kann. So wenig nun alkoholische Auflösungen von Knoblauchöl und salpetersaurem Palladiumoxydul tauglich sind, um den Niederschlag des Schwefelsalzes von gewünschter Reinheit zu erhalten, so sehr ist doch ihre Anwendung geeignet, in Betreff dieser Frage einiges Licht zu verschaffen. Theilt man nämlich eine concentrirte weingeistige Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul in zwei gleiche Portionen ab, deren eine man mit Knoblauchöl versetzt, jedoch mit der Vorsicht, dafs salpetersaures Palladiumoxydul in Ueberschufs vorhanden bleibt, während man die andere für sich hinstellt, so bemerkt man nach einiger Zeit, dafs die letztere fast vollkommen entfärbt ist, während die erstere selbst nach dem längsten Stehen eine tief rubinroth gefärbte klare Auflösung darstellt. Nun ist, wie ich oben angeführt, die Verbindung 2 (All S) + 3 (Pd S) in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich unlöslich, kann also die intensive Färbung der Flüssigkeit unmöglich bedingen und es bleibt kaum eine andere Erklärung dieser Erscheinung übrig, als die Annahme, dafs das in der Flüssigkeit enthaltene Allyloxyd mit dem überschüssigen salpetersaurem Palladiumoxydul eine auflösliche Doppelverbindung eingehe, die durch Alkohol nicht zersetzt wird. Ich habe noch keine analytischen Belege für das Bestehen dieser

Verbindung, sie gewinnt aber einige Wahrscheinlickheit durch die Existenz der analogen Silberverbindung, deren Bildung unter entsprechenden Verhältnissen erfolgt. —

Silberverbindung.

Versetzt man einen Ueberschufs einer concentrirten alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit rectificirtem Knoblauchöl, so beginnt nach kurzer Zeit die Fällung eines schwarzen Niederschlags von Schwefelsilber. Dieser Niederschlag vermehrt sich allmälich beträchtlich, während zugleich die Ausscheidung eines krystallisirten Körpers in beträchtlicher Menge stattfindet, der den oberen Schichten des Niederschlags ein lichtgraues Aussehen verleiht. Die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. Kocht man nach ungefähr 24 Stunden, während welcher man das Gemische an einem dunkeln Ort ruhig stehen liefs, die Flüssigkeit rasch mit dem Niederschlage auf und filtrirt sie noch siedend heifs von dem unaufgelösten Schwefelsilber ab, so schiefsen beim Erkalten aus der filtrirten Flüssigkeit flache, stark glänzende Prismen mit fächerartiger Gruppirung in reichlicher Menge an. Zuerst mit Weingeist und dann mit einer geringen Menge Wassers gewaschen und durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet, stellen sie ein weifses, glänzendes Pulver dar, das im Lichte und beim Erwärmen auf 100° ziemlich rasch geschwärzt wird, ohne jedoch eine merkliche Zersetzung zu erleiden. In Alkohol und Aether ist diese Verbindung in der Kälte schwer löslich, weit löslicher beim Erwärmen, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen brennt sie unter leichten Explosionen rasch ab; zuletzt bleibt reines metallisches Silber zurück. Durch Salzsäure wird sie zersetzt, indem alles Silber als Chlorsilber ausgeschieden wird. Dabei nimmt die darüberstehende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch an. Schwefelwasserstoff bewirkt die Fällung von Schwefelsilber. Ammoniakflüssigkeit löst diese Verbindung in grofser Menge auf,

während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Tropfen eines farblosen Oeles von eigenthümlichem Geruche aussondern. Rauchende Salpetersäure zersetzt sie sehr rasch; in der verdünnten salpetersauren Flüssigkeit entsteht durch Chlorbarium kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; die Verbindung enthält mithin keinen Schwefel. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,5556 Grm. Substanz gaben beim Zersetzen mittelst Salzsäure 0,3590 Grm. Chlorsilber.

II. 0,7875 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,5065 Grm. Chlorsilber.

III. 1,0495 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen in bedecktem Tiegel 0,5165 Grm. metallisches Silber.

I. 0,7975 Grm. Substanz gaben 0,4630 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.

II. 0,4720 Grm. Substanz gaben 0,2736 Grm. Kohlensäure und 0,0920 Grm. Wasser.

III. 0,8344 Grm. Substanz gaben in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt 0,4923 Grm. Kohlensäure und 0,1695 Grm. Wasser.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurde in 10 Röhren ein Gasgemenge erhalten, welches im Mittel 5,947 Volumina Kohlensäure auf 1 Volum Stickstoff enthielt.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.		II.		III.		berechnet			
Kohlenstoff	15,96	—	15,94	—	16,22	—	16,57	—	C_6	455,07
Wasserstoff	2,11	—	2,16	—	2,26	—	2,27	—	H_5	62,40
Silber	48,67	—	48,87	—	49,21	—	49,22	—	Ag	1351,61
Stickstoff	„	—	„	—	6,35	—	6,45	—	N	177,04
Sauerstoff	„	—	„	—	25,96	—	25,49	—	O_7	700,00
					100,00	-	100,00	—		2746,12

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Ag\ O + All\ O + N\ O_5.$$

1 Aequivalent Schwefelallyl + 2 Aequivalente salpetersaures

Silberoxyd geben hierbei: 1 Aequivalent dieser Verbindung + 1 Aequivalent Schwefelsilber + 1 Aequivalent freie Salpetersäure, was durch nachstehendes Schema leicht veranschaulicht wird:

Vor der Reaction.	Nach der Reaction.
2 (NO_5, Ag O)	NO_5, Ag O + All O
All S	Ag S
	NO_5.

Es entsteht bei Betrachtung dieser Formel die Frage, ob das Allyloxyd in derselben als Bestandtheil der Säure oder als Bestandtheil der Basis anzusehen, ob mit andern Worten der in Rede stehende Körper als die Verbindung einer Nitrosäure mit Silberoxyd oder als Verbindung von Salpetersäure mit einer copulirten Basis zu deuten sey? Die Reaction mittelst Ammoniak stellt die zweite Ansicht als die richtige heraus, nach welcher diese Verbindung als: Salpetersaures Allyloxyd-Silberoxyd zu betrachten ist. Ammoniak löst nämlich, wie bereits oben erwähnt wurde, diese Verbindung in sehr grofser Menge auf, es entsteht hierbei auf der einen Seite salpetersaures Ammoniak, während das ausgetretene Silberoxyd sich in überschüssigem Ammoniak vollständig auflöst, das ausgeschiedene Allyloxyd aber sich in Form eines vollkommen farblosen, wasserhellen Oeles von eigenthümlich widerlichem Geruche an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Schichte ansammelt. Dafs dieser ölartige Körper in der That nicht anderes ist, als das dem Allylsulfür entsprechende Oxyd, geht aus folgender Thatsache unzweifelhaft hervor. Nimmt man nämlich mit einer Pipette das angesammelte Oel sorgfältig von der darunter befindlichen Flüssigkeit ab, rectificirt dasselbe, um es von Spuren anhängenden Schmutzes zu befreien, in einem kleinen Destillationsapparate und übergiefst alsdann einen Tropfen dieses Destillates mit einem Ueberschufs einer alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man augenblicklich wieder Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd in so reichlicher Menge, dafs die ganze Flüssigkeit davon erfüllt

wird. Diese Reaction findet hier statt, ohne dafs sich leicht begreiflicher Weise, eine Spur von Schwefelsilber bilden könnte.

Es ist wohl hier der geeignete Punkt, jenen directen Beweis für die Präexistenz des Allyloxyds in dem rohen Knoblauchöl nachzuholen, auf den ich im Anfange dieser Abhandlung hingewiesen habe. Nimmt man nämlich zum Behufe der Darstellung dieser Silberverbindung, sehr concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Knoblauchöl, so gelingt es, besonders bei richtig getroffenem Verhältnisse beider, nicht selten, *noch ehe eine Ausscheidung von Schwefelsilber stattgefunden hat*, bereits eine bedeutende Menge der Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd erscheinen zu sehen. Diese können aber offenbar nicht von Zersetzung eines Antheiles Schwefelallyl herrühren; denn ihre Ausscheidung müfste sonst von gleichzeitiger Ausscheidung einer entsprechenden Menge Schwefelsilber begleitet seyn. Ihre Bildung kann einzig und allein nur durch die Gegenwart von Allyloxyd herbeigeführt worden seyn.

Es bleibt nun nur noch übrig, nachdem ich die Natur des Schwefelallyls auseinandergesetzt habe, noch einige andere Reactionen und darunter auch jene kurz zu berühren, welche zu einem mehr oder minder negativen Resultate geführt haben. Die Reaction von Schwefelwasserstoffammoniak auf das Doppelsulfochlorür mit Platin, wobei sich der Niederschlag von Platinsulfid-Schwefelallyl bildet und trotz des vorhandenen Ueberschusses von Schwefelammonium unzersetzt erhält, schien anzudeuten, dafs dieser Niederschlag auch durch Vermischen einer Auflösung von Platinsulfid-Schwefelammonium mit Schwefelallyl erhalten werden könnte; diefs ist jedoch nicht der Fall und eine Auflösung von Platinsulfid-Schwefelammonium kann eben so wenig durch Schwefelallyl, wie der Niederschlag von Platinsulfid-Schwefelallyl durch Schwefelammonium zersetzt werden. Mit eben so wenig Erfolg wendete ich Auflösungen von Arsensäure und arseniger Säure in Schwefelwasserstoffammoniak an. Es könnte vielleicht

beim ersten Anblick auffallend erscheinen, dafs im Verlaufe dieser ganzen Abhandlung nur Verbindungen mit sogenannten edlen Metallen erwähnt und beschrieben wurden. Allein ich versuchte eine grofse Anzahl der gebräuchlichen Salze der übrigen Metalloxyde ohne den mindesten Erfolg. Ich konnte Schwefelallyl mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd die längste Zeit stehen lassen, ohne dafs die geringste Einwirkung wahrzunehmen war. Offenbar beruht dieses entgegengesetzte Verhalten auf der stärkeren Verwandtschaft der Oxyde dieser Metalle zum Sauerstoff, gegenüber der leichten Reducirbarkeit der Oxyde von edlen Metallen. So giebt denn auch eine Auflösung von Goldchlorid mit Schwefelallyl einen schön gelben Niederschlag, der dem Platinchloridniederschlage ziemlich ähnlich ist. Dieser Niederschlag backt jedoch bald harzartig zusammen und bedeckt sich an der Oberfläche mit einem glänzenden Häutchen von reducirtem Golde. Einen ganz ähnlichen feuriggelben Niederschlag giebt auch Palladiumchlorür. Ich halte ihn gleichfalls für eine den beschriebenen ähnlichen Combination des Schwefelsalzes mit dem Doppelchloride. — Versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak mit einem Ueberschusse von Schwefelallyl, so kann begreiflicher Weise die Bildung der Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd nicht statt finden, da diese Verbindung durch freies Ammoniak augenblicklich zerlegt wird. Gleichwohl geht natürlich die Wechselwirkung zwischen Silberoxyd und Schwefelallyl ungehindert vor sich; das zu erwartende Resultat derselben wäre nun die Abscheidung von Schwefelsilber auf der einen und von Allyloxyd auf der andern Seite. Diefs findet auch wirklich zum Theile statt; man nimmt sehr bald an der Stelle des ursprünglichen Knoblauchgeruches den sehr weit verschiedenen Allyloxydgeruch wahr und die völlig farblosen Tropfen dieses Körpers sammeln sich an der Oberfläche der Flüssigkeit; aber der Niederschlag, der zugleich zum

Vorschein kommt, ist nicht selten anfänglich fast völlig weifs, oder doch licht gelb, bis er allmälig, meistens in sehr kurzer Zeit, lichtbraun und durch alle Schattirungen von braun hindurch zuletzt völlig schwarz wird. Diese ganze Veränderung ist oft in Zeit einer halben Stunde beendet; öfters nimmt sie aber auch mehrere Stunden in Anspruch. Untersucht man den schwarzgewordenen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen unter der Luftpumpe, so findet man, dafs er aus reinem Schwefelsilber besteht. Nicht so der anfängliche Niederschlag; bringt man diesen, nachdem man ihn mit Alkohol sehr gut ausgewaschen und zwischen Löschpapier getrocknet hat, in eine kleine Retorte, die man im Wasserbade bis 100° erwärmt, so erhält man in der Vorlage Tröpfchen von Schwefelallyl, als solches erkennbar durch der markirten Knoblauchgeruch und durch die Reaction mit Platinchlorid. In der Retorte bleibt, wenn nichts mehr übergeht, reines Schwefelsilber zurück. Offenbar beruhen diese Erscheinungen auf der Existenz einer sehr losen Verbindung, die das Schwefelallyl mit dem Schwefelsilber eingeht, die durch Erwärmen bis 100°, aber auch schon durch blofses Stehen in gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit zersetzt wird, so dafs sie in freies Schwefelallyl auf der einen Seite, und freies Schwefelsilber auf der andern Seite zerfällt. — Diefs sind im Wesentlichen die Resultate meiner Untersuchung des Knoblauchöls, soweit sie sich bisher erstreckt hat. Die Vervollständigung der Versuche über das Schwefelallyl selbst und die Versuche über das ihm entsprechende Oxyd und Chlorür werden den Gegenstand meiner nächsten Arbeit bilden. Ich füge zum Schlusse eine tabellarische Uebersicht jener Verbindungen bei, die die bisherige Untersuchung ergeben hat.

$C_6\ H_5\ S = All\ S$ = Schwefelallyl.

$All\ S + Pt\ S_2$ = Platinsulfid-Schwefelallyl.

$5\ (All\ S) + 6\ (Pt\ S_2) = {}^5/_6$ Schwefelallyl-Schwefelplatin.

$2\ (All\ S) + 3\ (Pt\ S_2) = {}^2/_3$ Schwefelallyl-Schwefelplatin.

2 (All S) + 3 (Pd S) = Palladiumsulfür-Schwefelallyl.
x (All S) + Ag S? = Schwefelsilber-Schwefelallyl.
3 (All S + Pt S_2) + (All Cl + Pt Cl_2), Doppelsulfochlorür mit Platin.

All S + 2 (Hg S) + All Cl + 2 (Hg Cl), Doppelsufochlorür mit Quecksilber.

(All O + Ag O) + N O_5 = salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd.

Ueber das Athamantin;

von *G. Schnedermann* und *F. L. Winckler.*

Vor einiger Zeit fand der eine von uns, dafs die Wurzel von Athamanta Oreoselinum L. einen eigenthümlichen, krystallisirbaren, in seinen Eigenschaften den Fetten sich anschliefsenden Körper enthält, welcher beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure den Geruch nach Valeriansäure entwickelt *). Dieses merkwürdige Verhalten hat uns veranlafst, diesen Körper gemeinschaftlich einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, die grofsentheils in dem Laboratorium zu Göttingen vorgenommen wurde und deren Resultate wir in dem Nachfolgenden mittheilen. Es hat sich gezeigt, dafs sich dieser Körper in der That analog den Fetten verhält, dafs er nämlich durch Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch der Alkalien, in Valeriansäure und eine andere Substanz zerlegt wird, die die Stelle des Glycerins in den gewöhnlichen Fetten zu vertreten scheint.

---

*) Buchner's Repert. Bd, XXVII S. 169.

Wir schlagen für diesen Körper den Namen *Athamantin* vor. Er ist in der Wurzel und in den halbreifen Samen von Athamanta Oreoselinum enthalten, dagegen findet er sich nicht in den Blättern, wenigstens haben wir ihn daraus nicht erhalten können. Eben so wenig gelang es uns, in den verwandten Arten A. Cervaria und A. Libanotis ihn aufzufinden. Das Verfahren zur Darstellung des Athamantin's ist schon in Buchner's Repert. Bd. 27 p. 174 ff. beschrieben, indeſs ist es, auf die dort angegebene Weise dargestellt, noch nicht rein, sondern noch mit einem fetten Körper vermischt, von dem es sehr schwer vollkommen zu befreien ist. Zur weiteren Reinigung wird es in Weingeist von 60 — 65° in der Wärme und in solcher Menge aufgelöst, daſs die Flüssigkeit nach dem Erkalten noch fast ganz klar bleibt; die warm filtrirte Auflösung wird an einen kalten Ort hingestellt, worauf das Athamantin sich nach und nach in langen, haarfeinen, biegsamen Nadeln abscheidet, deren Bildung gewöhnlich von einigen Punkten ausgeht, in welchen sie radienartig zusammenkommen. Diese Krystalle sind mit ölartigen bräunlichen Tropfen untermischt, welche ein weniger reines Athamantin sind, und wovon man sie so viel wie möglich zu trennen sucht. Wird die Flüssigkeit in der Wärme mit Athamantin gesättigt, so daſs sich dieses beim Erkalten rasch ausscheidet, so krystallisirt es nicht, sondern es wird dann alles als eine bräunliche, ölige Masse abgeschieden, was man zu vermeiden suchen muſs. Die ausgeschiedene, von dem öligen Liquidum möglichst befreite Krystallmasse wird zwischen Papier gut ausgepreſst, dann wieder in Weingeist aufgelöst und die Lösung krystallisiren gelassen, welche Operation man so lange wiederholt, bis die Krystalle vollkommen weiſs und nicht mehr mit Oeltropfen vermischt sind.

Das so erhaltene Product ist eine sehr lockere und leichte, blendendweiſse, atlasglänzende Masse von zusammengewebten, biegsamen, höchst feinen Krystallen, ganz ähnlich dem langfase-

rigen Asbest. Wir haben es lange für das reinste Athamantin gehalten, und es hat zu den meisten unserer Versuche gedient, bis wir fanden, dafs das Athamantin auch grofse, solide Krystalle bilden kann, und dafs diese von der fein krystallisirten Masse in ihrer Zusammensetzung etwas abweichen. Die Hervorbringung dieser Krystalle hat man nicht recht in seiner Gewalt. Am schönsten erhielten wir sie, als Athamantin, welches sich in öliger Form aus Weingeist abgeschieden hatte, mit dem überstehenden Weingeist längere Zeit bei ungefähr 20° gestanden hatte; die ölartige Masse hatte sich dann zum Theil in diese Krystalle umgesetzt, die aber nachher unter anscheinend denselben Verhältnissen sich nicht wieder bildeten. Einige Male erhielten wir sie auch aus Alkohol zugleich mit der gewöhnlichen Krystallisation, jedoch nur in geringer Menge. Die Krystalle waren zum Theil fast zolllang, vollkommen farblos, und bildeten vierseitige, anscheinend rechtwinklige Prismen mit abgestumpften Ecken, an denen zwei gegenüberliegende Abstumpfungsflächen im Verhältnifs zu den beiden andern sehr vergröfsert waren. Einzelne Krystalle erschienen als Octaëder, deren vier in einer Ebene liegende Ecken stark abgestumpft waren. Die Grundform scheint ein Quadratoctaëder zu seyn. Eine Messung der Krystalle war wegen mangelnden Glanzes nicht ausführbar. Diese Krystalle bilden das Athamanthin im reinsten Zustande. Sie haben nicht blofs, wie angeführt, eine etwas andere Zusammensetzung, wie die fein krystallisirte Masse, sondern sie erfordern auch eine viel höhere Temperatur, um zu schmelzen, woraus es sehr wahrscheinlich wird, dafs letztere, trotz ihres reinen homogenen Ansehens, noch eine fette Substanz beigemischt enthält.

Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig seifenartigen Geruch, der vorzüglich in der Wärme bemerkbar wird, und einen ranzig bitterlichen, hinterher schwach kratzenden Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser. Damit gekocht, schmilzt es zu gelblichen, im Wasser zu Boden sinkenden Tropfen, die

gewöhnlich erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarren. Von Weingeist, selbst wenn dieser sehr schwach ist, so wie von Aether, wird es mit gröfster Leichtigkeit aufgelöst; aus der in der Wärme gesättigten Auflösung scheidet es sich beim Erkalten in öligen Tropfen ab. Die Auflösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. In Terpentinöl und in fetten Oelen ist es ebenfalls in reichlicher Menge auflöslich. Vermischt man die weingeistige Lösung mit vielem Wasser, so entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, die sich nicht klar filtriren läfst, und die, ohne etwas abzusetzen, Wochen lang stehen kann. Nach längerer Zeit setzt sich das Athamantin theils als compacte, fest an die Gefäfswände sich anlegende Masse, theils in krystallinischen Gruppen daraus ab. Das Abgesetzte verliert in der Wärme nicht an Gewicht und ist mit dem krystallisirten Athamantin gleich zusammengesetzt; das Athamantin nimmt also bei der Fällung aus der weingeistigen Lösung kein Wasser auf, wodurch eine frühere Angabe berichtigt wird. Der Schmelzpunkt des Athamantins ist nicht leicht mit Genauigkeit zu bestimmen, weil es nicht auf einmal ganz flüssig wird, indefs liegt er für das reine Athamantin in den gröfseren Krystallen sehr nahe bei + 79°, während das fein krystallisirte schon bei 59 — 60° schmilzt. Das geschmolzene Athamantin bildet nach dem Erkalten eine klare Masse von weicher, terpentinartiger Consistenz, die erst nach längerer Zeit wieder erstarrt, indem sich darin allmälig wawellitähnliche Krystallsterne bilden, in welche nach und nach die ganze Masse sich verwandelt. Das Athamantin läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen, verträgt indefs ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur; bei der trockenen Destillation giebt es neben anderen Producten eine beträchtliche Menge Valeriansäure.

Das Athamantin enthält keinen Stickstoff. Die nachfolgenden Analysen desselben wurden mit einer möglichst reinen Substanz

in soliden Krystallen angestellt, welche vor dem Wägen geschmolzen wurde *).

I. 0,470 Grm. Athamantin gaben 0,293 Grm. Wasser und 1,150 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3815 Grm. gaben 0,244 Grm. Wasser und 0,935 Grm. Kohlensäure.

III. 0,3685 Grm. gaben 0,234 Grm. Wasser und 0,900 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,3385 Grm. gaben 0,208 Grm. Wasser und 0,830 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischen Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
24 Aeq. Kohlenstoff	1802,9	67,02	66,81	66,92	66,69	66,95
15 „ Wasserstoff	187,2	6,96	6,92	7,10	7,05	6,82
7 „ Sauerstoff	700,0	26,02	26,27	25,98	26,26	26,23
	2690,1.					

Die Formel:

$$C_{24}\ H_{15}\ O_7$$

für das Athamantin, die hier als blofser Ausdruck der durch die Analyse erhaltenen Resultate erscheint, wird weiterhin noch anderweitige Bestätigung erhalten.

Das fein krystallisirte Athamantin, von welchem wir viele Analysen machten, zeigte dabei constant eine etwas abweichende Zusammensetzung. Nach dem Mittel unserer Analysen enthält

*) Das Athamantin und die daraus entstehenden Producte sind sehr schwer mit blofsem Kupferoxyd vollständig zu verbrennen. Bei den Analysen wurde daher immer Sauerstoffgas angewandt, indem man die Substanz in einem Platinschiffchen in die Verbrennungsröhre brachte, und das Kupferoxyd möglichst heifs einfüllte, wodurch zugleich eine genauere Bestimmung des Wasserstoffgehalts erreicht wurde.

es 68,8 pC. Kohlenstoff und 7,5 pC. Wasserstoff. Zu den sämmtlichen nachfolgenden Versuchen wurde dieses fein krystallisirte Athamantin angewandt, im Anfange, weil wir es für vollkommen rein hielten und die gröfseren Krystalle noch nicht kannten, und nachher, weil wir von den letzteren nicht viel mehr besafsen, als zu den Analysen erforderlich war.

Verhalten des Athamantin's zu Chlorwasserstoffsäure.

Wird über ungeschmolzenes Athamantin bei gewöhnlicher Temperatur ein Strom von trockenem salzsaurem Gas geleitet, so absorbirt es dasselbe, fängt bald an zusammenzubacken und schmilzt nach und nach, ohne sich dabei merklich zu erwärmen, zu einem klaren, gelbbraunen, öligen Liquidum. Die Masse, kaum flüssig geworden, fängt alsbald an wieder zu erstarren, indem sich darin feine weifse, strahlig gruppirte Nadeln bilden. Dieses Erstarren beginnt meistens schon, während ein Theil des Athamantins noch ungeschmolzen und unverändert ist, und die Einwirkung des Gases auf dasselbe wird dann dadurch verhindert oder erschwert. Um daher letztere möglichst vollständig zu machen, mufs man das Gas rasch zuströmen lassen, und die Masse, sobald sie zu schmelzen anfängt, durch häufiges Drehen und Bewegen des Gefäfses möglichst über die Wände desselben auszubreiten suchen. Bei Anwendung der gröfseren Athamantin-Krystalle bleibt daher auch, wenn man sie nicht vorher sehr fein reibt, immer ein grofser Theil Athamantin unverändert, indem das Gas zu langsam darauf einwirkt. Das Athamantin im geschmolzenen Zustande anzuwenden, ist aus dem Grunde nicht rathsam, weil man dann weniger gut die Beendigung der Einwirkung erkennen kann. Wird die flüssig gewordene Masse gelinde erwärmt, so sieht man Gasblasen daraus sich entwickeln, die immer häufiger werden, je mehr man die Temperatur steigert. Bei 100° wird sie ganz dünnflüssig, geräth in ein förmliches Kochen, und es destillirt eine farblose, klare Flüssigkeit

davon ab, die wasserhaltige Valeriansäure ist. Die Gasentwickelung vermindert sich nach und nach in der Masse, während ein fester Körper sich abscheidet; nach hinreichender Erwärmung wird sie wieder vollkommen starr- und trocken und gänzlich in diesen Körper verwandelt. Es ist dieses der Körper, welcher in dem Athamantin die Stelle des Glycerins vertritt; wir schlagen für ihn den Namen *Oroselon* vor.

Läfst man die liquid gewordene Masse wieder erstarren und erwärmt sie erst dann auf 100°, so zergeht sie wieder zu einer nicht ganz dünnflüssigen, durch Abscheidung von Oroselon getrübten Flüssigkeit, die dieselbe Gasentwickelung und Abscheidung von Valeriansäure zeigt und sich nach hinreichender Erwärmung ebenfalls gänzlich in Oroselon verwandelt.

Es war von Wichtigkeit, zu bestimmen, in welcher Quantität das Oroselon bei dieser Zersetzung abgeschieden wird. Diese Bestimmung konnte inzwischen nur näherungsweise ausgeführt werden; die Quantität des Oroselon mufste nothwendig etwas zu grofs ausfallen, einmal wegen der nicht vollkommenen Reinheit des angewandten Athamantins, und dann, weil es kaum gelingt, das Athamantin vollständig zu zersetzen und das unzersetzt gebliebene bei dem Oroselon zurückbleibt. Es wurde über 2,25 Grm. Athamantin trockenes salzsaures Gas geleitet und nach möglichst vollständig beendeter Einwirkung die Masse auf 100° erwärmt, während, um die Abdunstung der Valeriansäure zu befördern, fortwährend trockenes kohlensaures Gas in raschem Strom durch den Apparat geleitet wurde. Die abdestillirende Valeriansäure wurde in einem abgekühlten tubulirten Retörtchen aufgefangen, und das Erwärmen der Masse so lange fortgesetzt, bis sie ganz trocken erschien und keine Spur von Valeriansäure sich mehr condensirte. Dann wurde die Kohlensäure durch trockene Luft ausgetrieben und der ganz trockene und geruchlose Rückstand gewogen. Sein Gewicht betrug 1,264 Grm., welches 56,2 pC. vom Gewicht des angewandten Athamantins ausmacht.

Er enthielt indefs etwas unzersetzt gebliebenes Athamantin, welches beim Verdunsten seiner Alkohollösung sich zuletzt in öligen Tropfen ausschied.

Das Oroselon bleibt nach dem Abdestilliren der Valeriansäure als eine poröse, amorphe Masse von grauweifser Farbe zurück. Es wird durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt, welches indefs nur unvollkommen gelingt. In Alkohol löst es sich, selbst in der Wärme, ziemlich schwer auf; die Auflösung hat eine gelbe Farbe. Beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung, oder indem man dieselbe verdunstet, scheidet es sich in warzenförmigen Massen aus, die an die Gefäfswände sich ansetzen nnd aus concentrischen Anhäufungen feiner Krystallnadeln bestehen. Am schönsten erhält man es, wenn man die im Sandbade stark eingedunstete Lösung mit demselben langsam erkalten läfst; es scheidet sich dann in lockeren, blumenkohlähnlichen Massen ab, die, durch die Loupe betrachtet, als Aggregate kuglich gruppirter, feiner biegsamer Nadeln erscheinen. Es wird mit wenigem kalten Weingeist gewaschen, wodurch es weifser und das anhängende, unzersetzt gebliebene Athamantin entfernt wird. Im reinen Zustande ist es ohne Zweifel vollkommen weifs, wir haben es jedoch immer von schwach gelblicher Farbe erhalten, was zum Theil in der Unreinheit des angewandten Athamantins seinen Grund haben kann, was indefs auch davon herzurühren scheint, dafs es beim Verdunsten seiner Lösung in geringem Mafse verändert wird, indem dieselbe dabei eine grünlichbraune, nach und nach rothbraun werdende Farbe annimmt. Es ist geschmack- und geruchlos, löst sich nicht in Wasser und wird von Aether ungefähr in demselben Grade, wie von Alkohol, und mit gelber Farbe aufgelöst. Mit verdünntem Kali oder Ammoniak übergossen, färbt es sich gelb und löst sich in geringer Menge mit rein und lebhaft gelber Farbe darin auf. Von concentrirter Kalilauge wird es beim Erwärmen in reichlicher Menge mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Durch Säuren

entsteht in diesen Lösungen ein gelblich-weifser Niederschlag, auf den wir unten wieder zurückkommen. Bei ungefähr 190° schmilzt es zu einem gelben, klaren, beim Erkalten zu einer bernsteingelben, nicht krystallinischen Masse erstarrenden Liquidum, welches bei fernerem Erhitzen verkohlt und zerstört wird. Man bemerkt bei diesem Schmelzen einen schwachen brenzlichen Geruch, jedoch keine bemerkliche Gewichtsabnahme; es scheint also, dafs das Oroselon ohne Zersetzung schmelzbar ist, indefs hat es nach dem Schmelzen seine Krystallisirbarkeit verloren, es scheidet sich dann beim Verdunsten seiner Lösungen in ganz amorphen gelben Tröpfchen aus. Das Oroselon enthält kein Chlor. Die Analysen desselben gaben folgende Resultate:

I. 0,3085 Grm. gaben 0,844 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

II. 0,3165 Grm. gaben 0,868 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

III. 0,295 Grm. gaben 0,808 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
14 Aeq. Kohlenstoff	1051,7	74,37	74,70	74,88	74,79
5 „ Wasserstoff	62,4	4,41	4,57	4,56	4,63
3 „ Sauerstoff	300,0	21,22	20,73	20,56	20,58
	1414,1.				

Die Analysen des Oroselons gaben, wie man sieht, constant einen gröfseren Kohlenstoffgehalt, wie die hier aufgestellte Formel:

$$C_{14}\ H_5\ O_3$$

verlangt. Inzwischen ist es die einzige Formel, welche, mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des Athamantins, die Zersetzung desselben genügend erklärt. Das Athamantin wurde im

reinen Zustande zur Analyse angewandt, während das Oroselon offenbar nicht vollkommen rein war, und es ist aus diesem Grunde auf die Analyse des ersteren mehr Gewicht zu legen, wie auf die des Oroselons. Wir halten daher einstweilen die Formel:

$$C_{14}\ H_5\ O_3$$

für das letztere für die richtige, so merkwürdig es auch erscheint, dafs dasselbe dann mit der wasserfreien Benzoësäure gleich zusammengesetzt ist; wir behalten jedoch fernere Versuche darüber uns vor.

Es war nicht gut ausführbar, die bei der Zersetzung des Athamantins durch Salzsäure sich abscheidende Valeriansäure ihrer Quantität nach zu bestimmen, da ein Theil derselben durch den Gasstrom fortgeführt wird. Wir haben daher uns darauf beschränkt, die Identität dieser Flüssigkeit mit Valeriansäure durch die Analyse nachzuweisen. Um das salzsaure Gas, welches sie absorbirt hatte, zu entfernen, wurde sie eine Weile bis zum Kochen erhitzt, es war indefs bei der geringen Menge, die wir von der Flüssigkeit hatten, nicht möglich, dasselbe vollständig auszutreiben. Sie wurde daher mit einem geringen Gehalt an Salzsäure, den wir besonders bestimmten, analysirt. 0,116 Grm. derselben, in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,010 Grm. Chlorsilber, entsprechend 2,18 pC. Salzsäure. 0,2245 Grm. gaben durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,475 Grm. Kohlensäure und 0,204 Grm. Wasser, welches 57,77 pC. Kohlenstoff und 10,08 pC. Wasserstoff entspricht. Ein Gemisch von 2,18 Thl. Salzsäure und 97,82 Thl. wasserhaltiger Valeriansäure, enthält nach der Rechnung 57,59 pC. Kohlenstoff und 9,63 pC. Wasserstoff, welches mit den gefundenen Zahlen so nahe übereinstimmt, dafs über die Identität dieser Flüssigkeit mit Valeriansäure kein Zweifel bleibt, zumal da sie auch in ihren Eigenschaften mit derselben vollkommen übereinstimmte.

Um zu finden, ob bei der Zersetzung des Athamantins durch Salzsäure etwa noch ein gasförmiges Product entstehe, wurde in einem Versuche das Gas, welches aus der durch die Einwirkung der Salzsäure liquid gewordenen Masse durch Erhitzen derselben im Wasserbade sich entwickelt, in einer mit Quecksilber gefüllten Glocke aufgefangen, und zu demselben eine ganz kleine Menge Wasser gebracht; das Gas wurde davon augenblicklich und vollständig absorbirt. Dieses Resultat scheint mit Sicherheit auszuweisen, dafs das entwickelte Gas blofs aus Salzsäure besteht.

Das Athamantin zerfällt hiernach bei dieser Zersetzung ganz einfach in Oroselon und wasserhaltige Valeriansäure. 1 Atom Athamantin giebt:

1 At. Oroselon	14 C + 5 H + 3 O
1 „ wasserhaltige Valeriansäure	10 C + 10 H + 4 O
	24 C + 15 H + 7 O.

Nach der Rechnung sollte man hiernach von 100 Theilen Athamantin 52,7 Thl. Oroselon erhalten. Wir erhielten, wie angeführt, in einem Versuche 56,2 pC. Dieses weicht zwar von der Rechnung bedeutend ab, indefs erklärt sich der gefundene Ueberschufs genügend aus der nicht vollkommenen Reinheit des Athamantins und daraus, dafs dem Oroselon noch etwas Athamantin beigemischt war.

Das Athamantin erleidet dieselbe Zersetzung, wenn man es, gleich von Anfang an fortwährend auf 100° erhitzt, der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas aussetzt, oder wenn man es mit ganz concentrirter wässeriger Salzsäure erhitzt. Wäre diese Thatsache allein bekannt, so würde man die Wirkung der Salzsäure den katalytischen beizählen, da sie hierbei anscheinend keinerlei Art von chemischer Wirkung ausübt. Letzteres ist gleichwohl der Fall; die Salzsäure geht mit dem Athamantin eine Verbindung ein, die aber in der Wärme, und selbst bei gewöhn-

licher Temperatur in Salzsäure, wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon sich zersetzt.

Es ist uns zwar nicht gelungen, die Verbindung des Athamantins mit Salzsäure zu fixiren und beliebig in reiner Gestalt hervorzubringen, indefs erscheint uns ihre Existenz ganz unzweifelhaft. Wir halten die liquide Masse, in welche sich das Athamantin bei der Einwirkung von Salzsäuregas verwandelt, und die alsbald zu erstarren anfängt, für diese Verbindung. Im erstarrten Zustande besteht sie an den Stellen, wo sie in einer dünnen Schicht die Gefäfswand bedeckt, aus feinen weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln, die Hauptmasse indefs zeigt nichts deutlich Krystallinisches, sie hat ein ganz amorphes Ansehen, graue Farbe, ist durch und durch feucht und riecht stark nach Valeriansäure. Beim Oeffnen des einige Zeit verschlossen gewesenen Gefäfses sieht man Dämpfe von Salzsäure heraustreten, selbst wenn vorher lange Zeit kohlensaures Gas durch den Apparat geleitet wurde. Dieses Verhalten scheint auszuweisen, dafs die Salzsäureverbindung des Athamantins eine sehr geringe Beständigkeit hat, und dafs sie schon während des Erstarrens zum Theil in Salzsäure, Valeriansäure und Oroselon zerfällt. Ein einziges Mal glückte es uns, diese Verbindung, wie wir glauben, einigermafsen rein zu erhalten. Die erstarrte Masse wurde mit Aether geschüttelt, welcher den gröfsten Theil derselben auflöste, einen Theil aber als ein weifses, krystallinisches Pulver zurückliefs. Dasselbe wurde rasch abfiltrirt und mit wenigem Aether abgespült. Durch die Loupe oder das Mikroskop betrachtet, erschien es ganz homogen und bestand aus kleinen perlmutterglänzenden, tafelförmigen Krystallen von unbestimmter Form. Alkohol und Aether lösten es mit Leichtigkeit auf und liefsen nach dem Verdunsten zum Theil nadelförmige Krystalle, zum Theil eine Masse vom Ansehen des Oroselons zurück, letztere in gröfster Menge oder ausschliefslich, wenn das Verdunsten in der Wärme geschah. Es schmolz schon unter 100° zu

einer öligen Flüssigkeit, die aber, indem sich Gasblasen daraus entwickelten, sehr bald weifslich trübe und darauf ganz fest wurde, indem sie sich augenscheinlich in Oroselon verwandelte. Mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, schmolz es ebenfalls zu öligen Tropfen, die aber nach und nach verschwanden und sich ganz aufzulösen schienen; aus dem Wasser schied sich dann beim Erkalten ein Körper in Krystallen ab, auf den wir weiterhin zurückkommen. Die geringe Menge, die von dieser Substanz uns zu Gebote stand, erlaubte nicht mehr und entscheidendere Versuche damit anzustellen. Der kleine noch übrig gebliebene Rest derselben wurde zur Analyse verwendet. 0,326 Grm. gaben durch Glühen mit kaustischer Kalkerde und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,176 Grm. Chlorsilber, entsprechend 13,32 pC. Chlor. Die Verbindung besteht hiernach aus 1 At. Athamantin und 1 Aeq. Salzsäure, wonach der berechnete Chlorgehalt 14,07 pC. ausmacht. Eine Verbrennungsanalyse derselben, die zwei Tage später angestellt wurde, gab 64 pC. Kohlenstoff, während der berechnete Kohlenstoffgehalt 57,32 pC. beträgt. Diese Differenz rührt ohne Zweifel daher, dafs sich die Verbindung inzwischen schon partiell zersetzt hatte. Wir versuchten auch durch Wägung vor und nach der Behandlung mit Salzsäure die Quantität der letzteren zu bestimmen, erhielten dabei aber veränderliche Resultate, was aus der Zersetzung der Verbindung beim Erstarren sich leicht erklärt.

Bei späteren Versuchen haben wir vergeblich uns bemüht, diesen Körper in einiger Menge wieder zu erhalten. Nur Spuren davon blieben zuweilen bei Behandlung mit Aether zurück, und auch augenscheinlich nicht in reinem Zustande. Die ganze Masse löst sich in Aether und Alkohol mit gröfster Leichtigkeit auf, woraus man sieht, dafs wenigstens ein grofser Theil derselben nicht aus Oroselon besteht, indem dieses ziemlich schwer löslich ist. Läfst man diese Auflösung freiwillig verdunsten, so nimmt sie einen starken, angenehm obstartigen Geruch, offenbar

durch Bildung von Valerianäther, an und läfst eine krystallinische Masse zurück, die nur Spuren von Chlor enthält und der Hauptsache nach aus Oroselon besteht. Beim Verdunsten in der Wärme bemerkt man denselben Obstgeruch, die Flüssigkeit färbt sich braunroth, und beim Erkalten scheiden sich lockere, blumenkohlähnliche Massen in reichlicher Menge aus. Diese bestehen offenbar aus Oroselon, indefs nicht im ganz reinen Zustande, denn ihre Analyse gab 72,16 pC. Kohlenstoff und 5,33 pC. Wasserstoff, wonach sie wahrscheinlich noch etwas von der Salzsäureverbindung beigemischt enthielten.

Die Salzsäureverbindung des Athamantins zerlegt sich also mit Alkohol mehr oder weniger vollständig in Valerianäther, Salzsäure und Oroselon. Diese Zersetzung erfolgt ganz vollständig, wenn man in die alkoholische Athamantinlösung salzsaures Gas leitet. Läfst man die Flüssigkeit, selbst ohne Wärme, verdunsten, so riecht sie stark nach Valerianäther und läfst krystallinisches Oroselon zurück. Die Aetherlösung des Athamantins verhält sich eben so, nur ist bei ihr die Umwandlung weniger vollständig.

Es wurde oben angeführt, dafs die Salzsäureverbindung des Athamantins beim Kochen mit Wasser sich darin auflöst, und dafs beim Erkalten dieser Flüssigkeit ein krystallisirter Körper daraus sich abscheidet. Leider erhielten wir auch diesen Körper, den wir zur Abkürzung mit a bezeichnen wollen, in zu geringer Menge, um ihn genauer untersuchen zu können, und müssen uns also darauf beschränken, einstweilen das wenige, was wir darüber ausmittelten, hier mitzutheilen. Dieser Körper krystallisirt aus der Auflösung in kochendem Wasser beim Erkalten derselben in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop ganz homogen und als lange prismatische Krystalle erscheinen. Getrocknet bildet er eine lockere, blendend weifse, seidenglänzende Masse. Kochendes Wasser löst ihn in ziemlicher Menge auf, in kaltem Wasser ist er sehr wenig auflöslich. Alkohol und Aether lösen ihn mit Leichtigkeit auf. Nach dem Verdunsten des Alkohols

bleibt er in kleinen schuppigen Krystallen, aus Aether in feinen Nadeln zurück. In verdünntem kaustischen Kali löst er sich leicht mit schön gelber Farbe auf und wird daraus durch Säuren in feinen, farblosen Nadeln wieder niedergeschlagen. Auch von Ammoniak wird er, jedoch weniger leicht, mit gelber Farbe aufgelöst; diese Auflösung giebt mit essigsaurem Blei einen schön gelben Niederschlag. Der Körper a enthält kein Chlor. Seine Analyse scheint auszuweisen, dafs er aus dem Oroselon durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entsteht, so dafs er eigentlich der Körper wäre, welcher in dem Athamantin mit wasserfreier Valeriansäure verbunden ist. Er wäre darnach mit der wasserhaltigen Benzoësäure gleich zusammengesetzt; inzwischen ist er von dieser bestimmt verschieden, sowohl durch die gelbe Farbe seiner Auflösung in Alkalien, wie durch sein Verhalten in der Wärme. Erhitzt man ihn nämlich in einer Glasröhre, so schmilzt er anscheinend ohne Zersetzung, allein er scheint sich nicht unverändert zu verflüchtigen; bei stärkerem Erhitzen zieht die geschmolzene Masse sich an der Wand der Röhre hinauf und bildet hier ein bräunliches, erst nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrendes Liquidum, während man zugleich einen schwachen brenzlichen Geruch bemerkt und etwas Kohle zurückbleibt. Die geringe Menge, die wir von diesem Körper hatten, gestattete uns nur eine Analyse davon zu machen.

0,445 Grm. gaben 1,127 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
14 Aeq. Kohlenstoff	68,89	—	69,15
6 „ Wasserstoff	4,91	—	5,01
4 „ Sauerstoff	26,20	—	25,84.

In Bezug auf die Bildung des Körpers a finden die gröfsten Anomalien Statt. Zuweilen erhielten wir ihn durch Auskochen

der rohen, mit Salzsäure behandelten Athamantinmasse mit Wasser, in andern Fällen, wo wir, um diesen Körper zu erhalten, gleich die ganze Masse mit Wasser kochten, erhielten wir gar nichts davon, sondern statt seiner bildete sich Oroselon, und aus der kochend filtrirten Flüssigkeit schieden sich weifse, anscheinend amorphe Flocken in höchst geringer Menge ab, welche beim Destilliren der Flüssigkeit zum Theil mit übergingen.

Verhalten des Athamantins zu schwefliger Säure.

Schweflige Säure übt auf das Athamantin eine der der Salzsäure ganz ähnliche Einwirkung aus, wir haben indefs wegen Mangel an Material dieselbe bis jetzt nicht so speciell studirt. Leitet man über Athamantin bei gewöhnlicher Temperatur trockenes schwefligsaures Gas, so schmilzt es darin langsam, aber vollständig zu einer klaren gelbbräunlichen, öligen Flüssigkeit, die zuweilen Tage lang anscheinend unverändert bleibt und dann zu einer krystallinischen, in der Wärme flüssig werdenden Masse erstarrt, gewöhnlich aber schon nach mehreren Stunden sich zersetzt, indem Oroselon in kleinen Krystallen sich abscheidet und die Masse einen starken Geruch nach schwefliger Säure und Valeriansäure annimmt. Wird das Athamantin während der Behandlung mit schwefliger Säure durch Eis und Wasser abgekühlt und die flüssig gewordene Masse ebenfalls dadurch kalt erhalten, so bilden sich darin nach einiger Zeit kleine weifse Krystallsterne, womit sich nach und nach die ganze Masse, wie mit einer Rinde, bedeckt, während der übrige Theil derselben noch lange Zeit seine ölige Form beibehält. Die krystallisirte Masse ist trocken, wachsartig, nimmt beim Stehen fortwährend an Gewicht ab und riecht nach schwefliger Säure und Valeriansäure. Sie schmilzt schon unter 100°, wird aber, indem sie stark nach Valeriansäure riecht, während des Erhitzens nach und nach wieder fest, indem Oroselon zurückbleibt. Alkohol löst sie leicht auf, und es scheint, dafs sie beim freiwilligen Ver-

dunsten dieser Lösung unverändert zurückbleibt; in der Wärme verdunstet, riecht die Flüssigkeit stark nach Valerianäther und läfst Oroselon zurück. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dafs bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Athamantin eine Verbindung beider sich bildet, die sich sehr leicht in schweflige Säure, Valeriansäure und Oroselon zersetzt. Ihrer Unbeständigkeit wegen haben wir sie nicht analysirt, dagegen haben wir die Quantität der schwefligen Säure zu bestimmen gesucht, die das Athamantin hiebei aufnimmt. 4,375 Grm. Athamantin wurden zu diesem Zweck unter Abkühlung mit trockenem schwefligsauren Gas behandelt, bis die Masse vollkommen liquid geworden war, dann wurde durch Hindurchleiten trockener Luft die schweflige Säure aus dem Apparate entfernt. Die Gewichtszunahme betrug 0,640 Grm. = 14,63 pC. vom Gewicht des angewandten Athamantins, was der Formel:

$$C_{24}\ H_{15}\ O_7 + \ddot{S}$$

entspricht, indem, darnach berechnet, das Athamantin 14,91 pC. schweflige Säure aufnimmt.

Das Oroselon, welches bei der Zersetzung des Athamantins durch schweflige Säure abgeschieden wird, stimmt mit dem durch Salzsäure erhaltenen in seinen Eigenschaften vollkommen überein. Die Identität beider wurde überdiefs noch durch eine Analyse bestätigt; dieselbe gab 75,12 pC. Kohlenstoff und 4,55 pC. Wasserstoff.

Verhalten des Athamantins zu Schwefelsäure.

Bringt man Athamantin mit reiner, concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich darin unter Erwärmung rasch zu einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit auf, während zugleich ein kräftiger Baldriangeruch sich entwickelt. Wird die Säure vorher mit wenigem Wasser vermischt und durch Eis abgekühlt, so ist die Auflösung nur sehr wenig gefärbt. Beim Vermischen derselben mit Wasser entsteht ein starker gelblichweifser Nie-

derschlag, der nach dem Auswaschen, und Trocknen ein gelblich oder grauweifses Pulver bildet. Dieser Körper enthält keinen Schwefel; er ist ein durch die Einwirkung der Schwefelsäure mehr oder weniger verändertes Oroselon. Er löst sich wie dieses in Kali und in Alkohol mit gelber Farbe auf, krystallisirt aber nicht beim Verdunsten der Alkohollösung, sondern erscheint vollkommen amorph. Bei der Analyse gab er von verschiedenen Bereitungen veränderliche Resultate, in allen Fällen zeigte er einen geringeren Kohlenstoff- und einen gröfseren Wasserstoffgehalt wie das Oroselon.

Unterwirft man die von diesem Körper abfiltrirte klare und farblose Flüssigkeit der Destillation, so geht eine stark nach Valeriansäure riechende Flüssigkeit über, die durch eine darin schwimmende weifse, flockige Substanz getrübt ist. Die Menge derselben ist gering, sie macht nur ungefähr 1 pC. vom Gewicht des Athamantins aus. Wir lassen es unentschieden, ob sie mit dem Körper a identisch ist. Sie bildet nach dem Trocknen eine leichte krystallinische Masse, die über 100° schmilzt, in Alkohol und Aether sich leicht auflöst, und daraus beim Verdunsten in feinen Nadeln krystallisirt.

Das von dieser Substanz abfiltrirte Destillat wurde mit Alkali neutralisirt, die Flüssigkeit verdunstet, und dann mit salpetersaurem Silber vermischt, wodurch ein reichlicher, grauweifser Niederschlag entstand, der beim Kochen unter Abscheidung von etwas metallischem Silber sich wieder auflöste. Die siedendheifs filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten feine silberglänzende Blättchen in reichlicher Menge ab, die in ihren Eigenschaften, und, wie die folgenden Analysen zeigen, auch in ihrer Zusammensetzung mit dem valeriansauren Silberoxyd vollkommen übereinstimmten.

I. 0,402 Grm. derselben gaben 0,208 Grm. metall. Silber;

II. 0,468 Grm. gaben 0,242 Grm. Silber;

III. 0,367 Grm. gaben 0,384 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden				
			I.		II.		III.
10 Aeq. Kohlenstoff	28,73	—	„	—	„	—	28,75
9 — Wasserstoff	4,29	—	„	—	„	—	4,56
3 — Sauerstoff	11,47	—	„	—	„	—	„
1 — Silberoxyd	55,51	—	55,57	—	55,54	—	„

Verhalten des Athamantins zu Alkalien.

Durch kaustische Alkalien wird das Athamantin ebenfalls unter Abscheidung von Valeriansäure vollständig zersetzt, ein Verhalten, durch welches er sich ganz den bekannten fetten Körpern anschliefst. Erhitzt man dasselbe mit Kalilauge, so löst es sich darin mit tief rothbrauner Farbe auf. Die Auflösung erfolgt ziemlich schnell, wenn die Lauge auf 1 Th. Kalihydrat 2 Th. Wasser enthält; ist sie noch concentrirter, so wird das Athamantin schon ohne Anwendung von Wärme aufgelöst, bei gröfserer Verdünnung geht die Einwirkung langsam und erst bei anhaltendem Kochen vor sich. Wird die klare rothbraune Auflösung mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischt, so nimmt sie einen starken Baldriangeruch an, und es scheidet sich ein gelblichweifser Niederschlag in reichlicher Menge ab, welcher von der klaren und farblosen Flüssigkeit sich leicht abfiltriren läfst. Nach dem Auswaschen und Trocknen hat dieser Körper, den wir mit b bezeichnen wollen, von verschiedenen Bereitungen ein abweichendes Ansehen, was in unseren Versuchen zum Theil davon herrührt, dafs zu seiner Bereitung das fein krystallisirte, damals für rein gehaltene Athamantin angewendet wurde, was aber auch in einer Veränderung dieses Körpers durch das Alkali seinen Grund hat. Möglichst rein bildet er eine gelblichweifse Masse von erdigem Ansehen, gewöhn-

lich aber ist er nach dem Trocknen bräunlich, und oft zugleich in der Wärme klebrig wie ein Harz, welches letztere dann wahrscheinlich von einem Gehalt an unzersetztem Athamantin herrührt. Beim Verbrennen läfst er stets eine geringe Menge Asche zurück. Im möglichst reinen Zustande ist er in Wasser fast ganz unlöslich, und wird auch von Alkohol ziemlich schwer aufgelöst. Die Alkoholauflösung hat eine gelbe Farbe, und läfst beim Verdunsten den Körper als ein gelblichweifses amorphes Pulver zurück, dessen Farbe bei wiederholtem Auflösen und Verdunsten immer dunkler wird. Die Analysen dieses Körpers haben uns keine constanten Resultate gegeben, sie scheinen indefs doch auszuweisen, dafs er eine Verbindung von Oroselon mit Wasser ist, welches letztere indefs nach ihnen weniger als ein Atom beträgt. Dieses folgt auch aus der Analyse des Niederschlages, welcher in der Alkalilösung des Oroselons durch Säuren entsteht, und welcher mit dem direct aus Athamantin erhaltenen Körper in seinen Eigenschaften übereinstimmt, ausgenommen, dafs er beim Verdunsten seiner Alkohollösung in undeutlich krystallinischer Form zurück blieb. Diese Analyse gab 73,21 pC. Kohlenstoff und 4,72 pC. Wasserstoff.

Der Körper b wird im frisch gefällten Zustande von Ammoniak mit gelber Farbe aufgelöst, nach dem Trocknen ist er darin fast ganz unlöslich. Die Auflösung ist stets alkalisch, etwas trübe und opalisirend, und läfst sich auch durch Filtriren nicht ganz klar erhalten. Mit essigsaurem Blei giebt sie einen reichlichen flockigen Niederschlag von schön gelber Farbe, dessen Zusammensetzung wir zu bestimmen suchten. Bei seiner Bereitung wurde alle mögliche Sorgfalt angewandt, um eine Einmischung von essigsaurem oder kohlensaurem Bleioxyd zu vermeiden, gleichwohl besafs er doch von verschiedenen Bereitungen eine abweichende Zusammensetzung. Aus den erhaltenen Resultaten läfst sich indefs doch mit Wahrscheinlichkeit folgern, dafs er nach der Formel:

$$2\,\dot{P}b + C_{14}\,H_5\,O_3$$

zusammengesetzt ist. Die Analysen, mit Substanzen von verschiedenen Bereitungen angestellt, gaben folgende Resultate:

	berechnet	gefunden			
14 Aeq. Kohlenstoff	25,02	25,13	28,24	24,59	26,12
5 — Wasserstoff	1,48	1,62	2,08	1,71	1,79
3 — Sauerstoff	7,14	7,45	8,41	7,16	7,65
2 — Bleioxyd	66,36	65,80	61,27	66,54	64,44

Wie schon angeführt, erleidet der aus dem Athamantin durch Kali gebildete Körper durch den Einflufs des Alkalis eine Veränderung, in Folge deren er eine bräunliche, ganz unansehnliche Farbe annimmt, und weit leichter in Alkohol löslich wird. Dabei ändert sich zugleich seine Zusammensetzung, der Kohlenstoffgehalt nimmt ab, der Wasserstoffgehalt vergröfsert sich. Diese Veränderung findet vorzüglich dann statt, wenn das Alkali in der Wärme darauf einwirkt, wefshalb man ihn bei Anwendung einer concentrirten Kalilauge, so dafs die Zersetzung des Athamantins fast ohne Anwendung von Wärme erfolgt, am reinsten erhält. Wird Oroselon in Kali aufgelöst, und nach anhaltendem Kochen die Flüssigkeit durch Säure gefällt, so zeigt der erhaltene Niederschlag dasselbe Verhalten.

Wird die nach dem Abfiltriren des Körpers b erhaltene klare, ungefärbte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht Valeriansäure über, getrübt durch dieselbe weifse flockige Substanz, welche durch Zersetzung des Athamantins mit concentrirter Schwefelsäure entsteht. Die Menge derselben ist indefs hier noch geringer. Wird die nach der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit mit Alkali neutralisirt und zur Trockne verdunstet, so zieht Alkohol aus dem Rückstande noch eine Spur von dem Körper b aus, und läfst schwefelsaures Alkali zurück, welches beim Glühen nicht geschwärzt wird. Es folgt daraus, dafs durch Einwirkung von Kali auf Athamantin, aufser Valeriansäure und dem Körper b nichts anderes entsteht.

Durch Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser erleidet das Athamantin dieselbe Zersetzung wie durch Kali, nur geht dieselbe hier langsamer vor sich. Es scheidet sich der Körper b ab, wovon sich ein kleiner Theil mit schön gelber Farbe auflöst, und auf Zusatz von Säuren entwickelt die Flüssigkeit einen starken Baldriangeruch. Ammoniak in flüssiger oder in Gasform übt auf das Athamantin keine, oder nur eine sehr unmerkliche Einwirkung aus.

Ueber das ätherische Oel von Athamanta Oreoselinum.

Die Vermuthung, dafs das in der Athamanta Oreoselinum enthaltene ätherische Oel vielleicht in irgend einer Beziehung zur Valeriansäure stehe, oder dafs diese daraus erzeugt werden könne, veranlafste uns, damit einige Versuche anzustellen. Diese Vermuthung hat sich zwar nicht bestätigt, sie war indefs die Veranlassung, dieses Oel einer Analyse zu unterwerfen. Es wurde aus dem frischen Kraut durch Destillation mit Wasser dargestellt. Das rohe Oel hat einen starken aromatischen, etwas wachholderähnlichen Geruch, siedet nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei + 163° und hat ein spec. Gewicht von 0,843. Es wurde der Destillation unterworfen, und das im Anfange und das zuletzt übergegangene Destillat jedes für sich gesammelt und analysirt.

Von dem ersten Destillat gaben:

I. 0,329 Grm. 1,064 Grm. Kohlensäure und 0,353 Grm. Wasser;
II. 0,307 — 0,994 — — — 0,326 — —

Diese Zahlen geben folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden I.		gefunden II.
5 Aeq. Kohlenstoff	88,27	—	88,30	—	88,41
4 — Wasserstoff	11,73	—	11,90	—	11,78.

Das letzte Destillat gab von 0,3105 Grm. 0,995 Grm. Kohlensäure und 0,330 Grm. Wasser, entsprechend 87,50 pC. Kohlenstoff und 11,79 pC. Wasserstoff.

Dieses Oel ist hiernach mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt, und enthält blofs eine sehr geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Oels, welches vielleicht erst durch die Einwirkung der Luft sich gebildet hatte.

Salzsaures Gas wird von dem rectificirten und im Anfange übergegangenen Oel in reichlicher Menge und unter starker Erhitzung absorbirt. Es wurde mit salzsaurem Gas gesättigt, indem es während des Hineinleitens durch Eis und Kochsalz fortwährend auf — 15° abgekühlt erhalten wurde; es nahm dabei eine dunkelbraune Farbe an, und setzte eine geringe Menge einer harzartigen Materie, aber nichts Krystallinisches, ab. Das erhaltene Product wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, mit Wasser überdestillirt, und dann durch Chlorcalcium getrocknet. Es bildete nun eine farblose Flüssigkeit, die nach und nach eine bräunliche Farbe annahm, einen starken Terpentingeruch besafs, bei ungefähr + 190° siedete und auf Wasser schwamm. Die Analysen desselben gaben folgende Resultate:

I. 0,3765 Grm. gaben durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,957 Grm. Kohlensäure und 0,328 Grm. Wasser.

II. 0,346 Grm. gaben 0,883 Grm. Kohlensäure und 0,304 Grm. Wasser.

III. 0,3595 Grm. gaben durch Glühen mit Kalk und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,304 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden				
				I.		II.		III.
20 Aeq.	Kohlenstoff	69,65	—	69,40	—	69,68	—	„
17 —	Wasserstoff	9,83	—	9,67	—	9,75	—	„
1 —	Chlor	20,52	—	„	—	„	—	20,86

Diese Verbindung ist hiernach mit dem Terpentincampher gleich zusammengesetzt.

Die Blätter von Athamanta Oreoselinum enthalten, wie schon

angeführt, kein Athamantin, dagegen einen eigenthümlichen, bitter schmeckenden Körper, welcher auch in der Wurzel vorkommt, und welcher mit der bitteren Substanz in den Blättern von Prunus Lauro-Cerasus und Prunus Padus identisch zu seyn scheint.

Ueber das Limon;

von Dr. *Carl Schmidt* aus Kurland.

Die Manie, in jedem bitter schmeckenden Pflanzentheil, der einmal Object der materia medica geworden, Akaloide zu entdecken, und wenn auch nicht zu untersuchen, doch wenigstens zu benennen, hat glücklicherweise in neuerer Zeit etwas nachgelassen: sie hat in frühern Perioden bei der damaligen Unvollkommenheit der Controlle jener Angaben, der Elementaranalyse u. s. w. zu heilloser Verwirrung in der Wissenschaft Veranlassung gegeben, und es ergab sich von selbst, dafs jede neue Angabe der Art, unbeschadet der sonstigen Verdienste des Entdeckers, mit Mifstrauen aufzunehmen, und einer strengen Prüfung zu unterwerfen ist. Dieser Grund veranlafste mich, die Untersuchung eines in den Citronen- und Apfelsinenkernen enthaltenen, von Fr. Bernays (Buchner's Repertor. Band XXI. Heft 3, pag. 306 u. s. f.) zuerst entdeckten und unter dem Namen „Limonin" beschriebenen krystallisirbaren Stoffs wieder aufzunehmen. Prof. Wöhler, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit unternommen, besafs eine kleine Quantität dieser Substanz a) aus Apfelsinen-, b) aus Citronenkernen, und hatte die Güte, mir dieselbe Behufs genauerer Untersuchung zu überlassen *). Die Substanz erschien dem unbewaffneten Auge als wei-

*) Es ist von Hrn. Simon in Berlin dargestellt worden, der mit der dankenswerthesten Bereitwilligkeit die kleine Menge dieses seltenen

fses krystallinisches Pulver; mit Hülfe des Mikroskops überzeugte ich mich bald, dafs sie dem rhombischen (1 und 1 axigen) System angehöre, da neben mehreren Combinationen hin und wieder das einfache verticale rhombische Prisma (∞ P. o P) auftrat, dessen Winkel, mit Hülfe der chambre claire approximativ gemessen, 125° betrug. Einige horizontale, makrodiagonale und brachydiagonale Prismen erschienen als Abstumpfungen der von o P und ∞ P gebildeten Ecken, die gleichnamigen Flächen jener als Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Seitenkanten der Grundform. Pyramiden der Haupt- oder einer Nebenreihe konnte ich nicht wahrnehmen, doch liegt es in der Natur der Sache, und Jeder, der sich mit Bestimmung mikroskopischer Krystalle abgegeben, weifs es aus Erfahrung, dafs bei Entwicklung complicirterer Combinationen Täuschungen möglich sind, und namentlich untergeordnete Flächen leicht übersehen oder mifsdeutet werden können, demnach die Nichtexistenz der Pyramiden damit keineswegs bewiesen seyn soll.

Dieses sog. Limonin ist in Wasser, Aether und Ammoniak sehr schwer löslich, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kali, aus welcher Lösung es durch Säuren unverändert wieder gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, Wasser fällt es aus dieser, wie aus der alkoholischen und essigsauren Lösung unverändert; in der Wärme tritt Verkohlung ein, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt bleibt kein Baryt in Lösung. Aus Essigsäure krystallisirt diese Substanz leicht, die Krystalle haben die Form der aus Alkohol erhaltenen, die nähere Prüfung ergiebt keine Spur gebundener Essigsäure in denselben. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, sie giebt weder mit Platinchlorid, noch mit Quecksilberchlorid, weder mit Blei-, noch mit

---

Körpers, die er aus einer sehr grofsen Quantität von Kernen erhalten hatte, zu dieser Untersuchung geopfert hat. W.

Silber-, Kalk-, Baryt- und anderen Salzen einen Niederschlag (natürlich müssen letztere in Alkohol gelöst seyn, da sonst die reine Substanz durch das Wasser der Salzlösung gefällt wird). Sie kann bis auf 200° ohne Veränderung oder erheblichen Gewichtsverlust erhitzt werden; in höherer Temperatur wird sie gelblich und schmilzt bei 244° zu einem gleichgefärbten, klaren, harzähnlichen Liquidum, das amorph wieder erstarrt, und selbst nach mehreren Tagen keine Spur krystallinischer Structur zeigt, jedoch in Essigsäure durch längeres Erwärmen wieder gelöst, in der Form und mit den Eigenschaften der ursprünglichen ungeschmolzenen Substanz krystallisirt. — Merkwürdig ist die Stabilität dieses Stoffs gegen Oxydationsmittel; concentrirte Salpetersäure löst ihn, namentlich in der Wärme, die Lösung ist schwach gelblich, und selbst nach längerer Einwirkung wird er durch Wasser im unveränderten Zustande aus der Lösung gefällt. Beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von chromsaurem Kali keine Spur von Reduction oder sonstiger Veränderung, dasselbe negative Resultat erfolgt mit freier Chromsäure, d. h. chromsaurem Kali und Schwefelsäure; es schwimmt selbst nach stundenlangem Kochen unverändert darin, und die Farbe der Flüssigkeit ist noch so unverändert, wie zuvor. Die essigsaure Lösung schmeckt stark bitter, doch scheinen die physiologischen Wirkungen eben nicht bedeutend: ich nahm früh Morgens nüchtern 60 Milligramm in Essigsäure gelöst, zu mir, verspürte aber weder an diesem, noch in den folgenden Tagen eine besondere Wirkung; dasselbe zeigte sich bei einem Hunde, der 25 Milligramm erhalten; im Harn konnte nichts davon aufgefunden werden. Ebenso wenig reagirte ein Hänfling (Fringilla cannabina) darauf, dem 10 Milligramm wie früher in den Instestinaltractus gebracht worden waren, während sich bei einem Frosche, dem ich 10 Milligramm in Kali gelöst ins hintere Lymphherz (in der regio ischiadica unter der Haut) injicirt hatte, genau dieselben Symptome zeigten, welche bei einem andern, gleich grofsen Exem-

plar in Folge derselben Operation mit einer gleichen Menge reinen Kalis eintraten. Ueber den pathologischen Effect kann ich nicht urtheilen, da ich augenblicklich weder Substanz noch Wechselfieberpatienten zur Disposition besafs.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate: (Substanz bei 120° getrocknet, Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom.)

a) *Aus Apfelsinen:*

I. 0,375 Substanz gaben 0,907 CO_2 und 0,219 HO.

II. 0,4065 „ „ 0,9845 „ „ 0,2405 „

b) *Aus Citronen:*

III. 0,362 Substanz gaben 0,870 CO_2 und 0,206 HO.

Demnach in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
C =	66,04	—	66,13	—	65,62
H =	6,49	—	6,57	—	6,32
O =	27,47	—	27,30		

berechnet nach:

C = 75,12

H = 12,5.

Bei III fand durch Aufblasen des Verbrennungsrohrs nach fast beendigter Operation ein geringer Verlust von CO_2 und *HO statt*, doch kann nach den übrigen Reactionen über die Identität von a und b kein Zweifel seyn.

0,2428 Substanz aus Apfelsinenkernen wurde mit Natronkalk nach der Varrentrapp-Will'schen Methode der Stickstoffbestimmung geglüht, es wurde *keine Spur* Platinsalmiak erhalten.

Dieser Stoff ist demnach stickstofffrei, in keiner Beziehung den Alkaloïden analog, und ich gehe mit Vergnügen auf Prof. Wöhler's Vorschlag ein, die nur den Alkaloïden zu reservirende Endung »in« von dem einmal gegebenen Namen zu streichen, mithin die Substanz künftig als „Limon" zu bezeichnen.

Es reiht sich diefs Limon nach allen seinen Eigenschaften vielmehr den im unreinen oder zersetzten Zustande in verschiedene Rubriken: »bitterer Extractivstoffe« vertheilten krystallisirbaren, ziemlich indifferenten, meist bitterschmeckenden Stoffen an, die für sich eine eben so natürliche Gruppe, wie die Säuren und Alkaloïde, die Wachs-, Harz- und Fettarten bilden, wahre Uebergänge der Reihe der Kohlehydrate (zu deren Charakteristik ich vor kurzem in diesem Bande der Annalen einen kleinen Beitrag geliefert) in die der Oele und Harze. So zeigt diese Substanz u. A. auffallende Aehnlichkeit mit dem von Wittstock (Poggend. Annal. Bd. XIX pag. 298 u. fl.) 1830 entdeckten und untersuchten Columbin, dessen Krystallform G. Rose (ebend. p. 441) beschrieb, während Liebig die Elementarzusammensetzung ermittelte. Es ist diefs eine Substanz, die wohl als Typus dieser ganzen Gruppe von Körpern gelten kann, einer Gruppe, in der es nicht an Namenregistern, wohl aber an gründlichen Untersuchungen fehlt. Diefs Columbin nun zeigt solche Aehnlichkeit mit dem, wahrscheinlich den Samen aller Aurantiaceen eigenthümlichen Limon, dafs ich beide für identisch gehalten hätte, wenn die von Liebig erhaltenen analytischen Resultate, (auf C=75,12 reducirt:

$$C = 65{,}53$$
$$H = 6{,}17$$
$$O = 28{,}30)$$

nicht in Bezug auf den Wasserstoff von den meinigen zu sehr differirten, auch das Columbin in Aether nicht so schwer löslich seyn sollte. Dagegen frappirt die Aehnlichkeit der Krystallform (Rose fand als Grundform ein gerades rhombisches Prisma von 125° 30'), so wie der übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften ungemein.

Die letzten Jahrgänge der Comptes rendus durchlaufend, finde ich in Tom. XV pag. 802 eine Arbeit von Dr. Scribe über einen ähnlichen, von ihm im Cnicus benedictus gefundenen, daher Cnicin benannten bitteren, krystallisirbaren Stoff, den der

Verfasser mit Gewalt, aller sonstigen Verschiedenheiten ungeachtet, in die Phloridzinreihe bringen will, obschon es ihm eben so wenig, wie mir, der Unmöglichkeit wegen, Verbindungen mit anderen Körpern zu erhalten gelungen ist, das Atomgewicht dieser Substanz zu ermitteln. Sie ist in ihren Eigenschaften dem Limon ähnlich, nur in Wasser löslich. Die wahrscheinlichste *seiner* Analysen auf C = 75,12 berechnet, giebt:

C = 62,97
H = 6,89
O = 30,14.

Versucht man diese auf den Kohlenstoffgehalt des Phloridzins (42 Aequivalente) zu berechnen, so liefse sich zwangslos die Formel:

$$C_{42}\ H_{27}\ O_{15}$$

dafür aufstellen, die

C = 63,19
H = 6,76
O = 30,05

verlangt; wendet man dieselbe Berechnungsmethode auf meine für Limon gefundenen analytischen Resultate an, so würde z. B. die Formel:

$$C_{42}\ H_{25}\ O_{13},$$

d. h. Cnicin — 2 HO folgende Zusammensetzung:

C = 66,17
H = 6,55
O = 27,32

erheischen, Zahlen, die mit den gefundenen wohl übereinstimmen; und es entstünde die Frage, deren Beantwortung mir leider wegen Mangel an Material unmöglich war, ob diefs Limon vielleicht durch Behandlung mit Säuren, Erhitzen mit Wasser unter hohem Drucke etc. in besagtes Cnicin umgewandelt werden könnte, sich demnach ähnlich verhielte, wie Zucker und Stärkmehl, Gummi und Holzfaser etc.

Phloridzin bei 100° getrocknet, ist = $C_{42}\ H_{25}\ O_{11}$, d. h. es enthielte 2 O weniger als Limon; die Frage, ob es vielleicht

durch Reductionsmittel aus diesem erzeugt werden könne, war bei dem scheinbar indifferenten Charakter all' dieser Stoffe von Interesse. Ich habe es vergebens der Einwirkung von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasserstoff im Entstehungsmoment, d. h. von Zink und Säuren, endlich dem elektrischen Strom ausgesetzt, die kleinste Quantität gebildeter Phloridzins hätte mir bei der bekannten Reaction des feuchten Ammoniaks auf dasselbe nicht entgehen können — es war keine Spur jener charakteristischen blauen Färbung wahrnehmbar — der Schlufs, dafs Phloridzin offenbar einer ganz andern Gruppe von Körpern angehören müsse, ergiebt sich von selbst, zumal noch das indifferente Verhalten gegen Chromsäure und deren Salze für die gänzliche Verschiedenheit von der Salicinreihe sprechen dürfte.

Ein Versuch mit dem kleinen Reste der Substanz, den ich noch besafs, führte zu keinem sichern Resultat, nichts desto weniger will ich ihn nachträglich mittheilen. Etwa 20 Milligramme wurden mit Wasser in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, auf 200° erhitzt und 4 Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten. Bei oberflächlicher Ansicht erschien nichts verändert, die genauere mikroskopische Untersuchung ergab statt der ursprünglichen Krystalle zahllose, stark lichtbrechende, Oeltropfen sehr ähnlich, doch feste Kügelchen, während eine körnig hrystallinische Substanz beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit auf dem Objectträger zurückblieb. Auf diesen Uebergang in den amorphen Zustand, so wie auf manche hieher gehörige Krystallisationserscheinungen, hoffe ich bald bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher zurückzukommen — ob die gelöste Substanz Cnicin war oder nicht, bin ich aufser Stande zu entscheiden.

Ueber die Darstellung des xanthogensauren Kalis und über seine Zersetzungsproducte durch Einwirkung der Wärme;

von Dr. *F. Sacc.*

Wenn man bei der Darstellung des xanthogensauren Kalis gewöhnlichen Brennspiritus, wie er im Handel vorkommt, anwendet, so scheidet sich das Salz nur bei sehr niedriger Temperatur freiwillig und ohne Zusatz von Aether ab. Man mufs alsdann die Mischung im Wasserbade eindampfen, was ohne Schwierigkeit geschehen kann, wenn man die Temperatur unter 50° C. hält; steigt sie aber über diesen Punkt hinaus, so färbt sich die Flüssigkeit tief orangegelb, in Folge einer Zersetzung, welche sich um so rascher vollendet, je mehr die Temperatur 100° sich nähert. Die erwähnte Färbung rührt von einer Substanz her, welche sich in Gestalt eines schweren Oeles von tief orangegelber Farbe am Boden der Retorte sammelt. Wenn man diese Flüssigkeit concentrirt, so erhält man eine beträchtliche Menge schöner Krystalle, welche mit dem Salmiak die gröfste Aehnlichkeit haben; diese Krystalle sind Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, verunreinigt durch Spuren von Schwefelkalium, welches von einer noch weiter fortgeschrittenen Zersetzung herrührt. Der Luft ausgesetzt verlieren sie sehr bald ihre ursprüngliche gelbe Farbe und verwandeln sich vollständig ohne Ausscheidung von Schwefel, aber unter Entwicklung von Schwefelwassertoff, in doppeltkohlensaures und unterschwefligsaures Kali.

Die Zersetzung, welche das xanthogensaure Kali noch unter dem Siedepunkt des Wassers erleidet, veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} S_2\,C,\,C_4\,H_5\,O \\ S_2\,C,\quad K\;\,O \end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogens. Kali}} + 2HO = S_2\,C,SK + \underbrace{C_4\,H_5\,O,HO}_{\text{Alkohol}} + HS + CO_2$$

welche zeigt, dafs jedes Aequivalent xanthogensaures Kali unter Hinzuziehung der Elemente von zwei Aequivalenten Wasser, ein Aeq. Schwefelkohlenstoff - Schwefelkalium und ein Aeq. Alkohol erzeugt, während sich gleichzeitig, wie auch der Versuch bethätigt, ein Aequiv. Schwefelwasserstoff und ein Aequiv. Kohlensäure entwickelt.

Was die Zersetzung anlangt, welche das aus der schweren orangegelben Flüssigkeit anschiefsende Salz an der Luft erleidet, so erklärt sie sich sehr leicht, wenn man annimmt, dafs zwei Aeq. Schwefelkohlenstoff - Schwefelkalium mit 4 Aeq. Wasser unter Hinzuziehung von 4 Aeq. Sauerstoff aus der Luft sich umsetzen:

$$2\,(S_2\,C,SK) + 4HO + 4O = 2CO_2, KO + 4HS + S_2\,O_2, KO.$$

Die leichteste und sicherste Darstellungsweise des xanthogensauren Kalis ist diese, dafs man mit reinem Kalihydrate gesättigten absoluten Alkohol mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff versetzt. Im Augenblick, in welchem sich die Flüssigkeiten mischen, gesteht das ganze Liquidum zu einer festen, aus hellgelben, seidigen, untereinander verwebten Nadeln bestehenden Masse, welche man auf ein Filter wirft, und rasch mit Aether auswascht. Man presst die Krystalle zuerst zwischen Fliefspapier und trocknet sie alsdann unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure.

Mischt man eine Quantität trocknes xanthogensaures Kali mit einer Quantität Wasser, welche nicht hinreicht um es vollständig in der Kälte aufzulösen und unterwirft dieses Gemenge über einem sehr gelinden Kohlenfeuer der Destillation, so sieht man, wie sich die Masse zwischen 30 und 35° am Boden der Retorte anfängt orangegelb zu färben. Diese Färbung breitet sich aus in dem Mafse als die Temperatur steigt, bei 85° ist

sie vollkommen; bei 100° wird sie dunkler unter Gasentwicklung, und es gehen zwei Flüssigkeiten über von verschiedener Dichtigkeit, welche den Geruch des Mercaptans verbreiten.

Die schwerere Flüssigkeit ist anfangs durchsichtig, sehr bald aber zeigen sich an ihrer Oberfläche weifse Pünktchen, welche sich mit der Luft in Berührung nach und nach ausbreitend, die Flüssigkeit bedecken, und nach Verlauf eines Tages sich in ein weifses Pulver verwandeln, welches zu Boden sinkt und nichts anderes als fein zertheilter Schwefel ist. Die orangegelbe Flüssigkeit, welche in der Retorte bleibt, krystallisirt nicht, wenn man sie abdampft, die Farbe zeigt die Gegenwart von Doppeltschwefelkalium an, welches offenbar der Zersetzung einer Quantität Einfachschwefelkaliums, des directen Productes der Reaction, durch Kohlensäure seine Entstehung verdankt.

Die Flüssigkeit, welche bei der Destillation übergieng, ist ein Gemenge, um es zu scheiden schüttelt man es mit reinem Wasser, nimmt das Wasser mit der Pipette ab, übersättigt es mit kohlensaurem Kali und destillirt im Wasserbade; was übergeht ist reiner Alkohol. Der Theil, welcher sich nicht in Wasser gelöst hat, wird mit Chlorcalcium gemischt und destillirt, es geht nur Schwefelkohlenstoff über. Der Alkohol sowohl als der Schwefelkohlenstoff, welche man auf diese Weise erhält, riechen nach Mercaptan, welches in unwägbarer Menge beigemischt ist. Folgende Gleichung veranschaulicht die Zersetzung, welche hierbei unter Mitwirkung zweier Wasseraequivalente vorgeht:

$$\left.\begin{matrix} S_2C, C_4H_5O \\ S_2C, KO \end{matrix}\right\} + 2HO = C_4H_5O, HO + S_2C + SH + CO_2 + SK$$

Wenn man das xanthogensaure Kali auf einem Kohlenfeuer der trocknen Destillation unterwirft, so fängt es bei 200° an, sich von der äufseren Fläche nach dem Mittelpunkt hin, schön orangegelb zu färben, welche Farbe allmälig in Schwarz übergeht; es gehen zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit über, be-

gleitet von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd. In der Retorte bleibt Doppeltschwefelkalium und Kohle zurück.

Die übergegangene Flüssigkeit giebt an Wasser nichts ab, sie enthält demnach keinen Alkohol. Beim Vermischen mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium giebt sie Wasser an dasselbe ab und verwandelt sich in ein homogenes, öliges, äufserst stinkendes Liquidum, unlöslich in Wasser, dem es seinen Geruch ertheilt. Es schlägt Bleisalze gelb nieder, ohne dafs sich dabei Tropfen von Schwefelkohlenstoff ausscheiden, was die Abwesenheit dieses Körpers auf eine positive Weise darthut. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich unter heftiger Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, welche in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in grofsen, silberglänzenden Schuppen anschiefst. Das Destillat besteht demnach aus reinem Mercaptan und einer geringen Menge Wasser. Wurde die Destillation bei 200° auf einem Oelbade gemacht, so sind die Producte bis auf Spuren von Schwefelkohlenstoff dieselben. Der Rückstand in der Retorte ist niemals vollständig zersetzt, seine Analyse mithin unmöglich.

Wenn man über freiem Feuer arbeitet, so bleibt, wie schon bemerkt wurde, nichts anderes zurück, als Doppeltschwefelkalium, welches sich in Wasser und Alkohol auflöst, während eine grofse Menge Kohle ungelöst bleibt, welche sich in glänzenden Flittern niederschlägt.

Bei dieser Umsetzung treten 2 Atome xanthogensaures Kali in Wechselwirkung, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$2\underbrace{\left\{\begin{matrix} S_2\,C, C_4\,H_5\,O \\ S_2\,C\ \ K\,O \end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogens. Kali.}} = \underbrace{C_4\,H_5\,S, H\,S}_{\text{Mercaptan.}} + 2\,H\,S + 2\,H\,O + 2\,C\,O + 2\,S_2\,K + C_6$$

Die beschriebenen Versuche zeigen, dafs es mir nicht gelungen ist mit einem französischen Chemiker verschiedene neue Körper unter den Destillationsproducten des xanthogensauren Kalis zu entdecken. Drei auf einander folgende Versuche, welche mit sehr grofsen Mengen Substanz angestellt wurden, führten mich

genau zu demselben Resultate, so dafs in dieser Beziehung kein Zweifel bleibt.

Vergleicht man die Darstellung des Mercaptans aus dem xanthogensauren Kali und nach dem gewöhnlichen Verfahren, so sieht man auf den ersten Blick, dafs diese Verbindung in beiden Fällen durch die Wechselwirkung von Aethyloxyd und Schwefelwasserstoff sich erzeugt, in dem Augenblick, in welchem sie aus einem Körper frei wurden, in dem sie in einer andern Weise verbunden waren. Es scheint mir demnach unmöglich, dafs man durch die Destillation von reinem und vollkommen trockenem xanthogensaurem Kali etwas anderes erhalten kann als Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff. (Mercaptan.)

Resumé.

Das xanthogensaure Kali zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser schon unter 100° in Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, Alkohol, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, bei 100° in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Einfachschwefelkalium, Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Bei der trocknen Destillation bei 100° bis zur Rothglühhitze zerlegt sich das xanthogensaure Kali in Mercaptan, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Kohlenoxyd, Doppeltschwefelkalium und Kohle.

Ueber das Vorkommen von Mannit in Laminaria saccharina und einigen andern Seegräsern;

von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical Society im Mai 1844.)

Vor mehr als dreifsig Jahren wurde die Laminaria saccharina sowie einige andere der gewöhnlichsten Seegräser von

Vauquelin einer Untersuchung unterworfen, welcher in verschiedenen dieser Pflanzen eine süfsschmeckende, krystallinische Substanz entdeckte. Später, im Jahr 1815, untersuchte Gaultier de Claubry ebenfalls die Laminaria saccharina und fünf andere Fucusarten; er fand in der Laminaria saccharina und in der Halydris siliquosa dieselbe zuckerartige Substanz, welche er Manna nannte. Der unvollkommene Zustand der organischen Chemie in jener Zeit gestattete keinem dieser ausgezeichneten Chemiker, die aufgefundene zuckerartige Materie der Analyse zu unterwerfen, und so wenig Gewicht wurde ihren Angaben beigelegt, dafs sie vor einigen Jahren bei den Chemikern sowohl als Botanikern vollkommen in Vergessenheit gerathen zu seyn scheinen. Berzelius z. B. erwähnt nicht ein einzigesmal, dafs man Mannit aus Seegräsern darstellen kann, obgleich er alle übrigen Quellen dieser Substanz angiebt, und Dr. Greville betrachtet in seinen „Algae Britanicae“ die krystallinischen Incrustationen, welche man gewöhnlich auf der trocknen Laminaria saccharina und Halydris siliquosa beobachtet, als nichts Anderes als gewöhnliches Kochsalz.

Diese Umstände bewogen mich vor Kurzem, die Laminaria saccharina, sowie einige andere Seegräser von Neuem zu untersuchen.

Eine Quantität trockne L. saccharina wurde wiederholt mit heifsem Wasser digerirt, wodurch eine schleimige Auflösung von braunrother Farbe und süfsem aber zugleich sehr unangenehmem Geschmack erhalten wurde. Auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliefs diese Lösung eine beträchtliche Menge einer salzartigen, halbkrystallinischen Masse. Diese wurde zu Pulver zerrieben und mit siedendem Alkohol behandelt, wodurch eine grofse Quantität aufgelöst wurde. Die alkoholische Lösung erfüllte sich beim Abkühlen mit einer solchen Masse langer transparenter, prismatischer Krystalle, dafs sie beinahe fest wurde. Durch eine zweite Krystallisation wurden lange harte Prismen von feinem

seideartigem Glanze erhalten, welche alle äufseren Eigenschaften des Mannits darboten. Sie wurden bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. 0,4334 Grm. Substanz gaben 0,6735 Grm. Kohlensäure und 0,2995 Grm. Wasser.

II. 0,4215 Grm. Substanz gaben 0,6058 Grm. Kohlensäure und 0,294 Grm. Wasser.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	39,78	—	39,74
Wasserstoff	7,67	—	7,54
Sauerstoff	52,25	—	52,52
	100,00	—	100,00.

Berechnete Zahlen *).

6 Aeq.	Kohle	40,02
7 —	Wasserstoff	7,62
6 —	Sauerstoff	52,36
		100,00.

Aus diesen Analysen erhellt auf eine unzweideutige Weise, dafs die süfse krystallinische Substanz aus der L. saccharina nichts anderes als Mannit ist. Die Quantität des darin enthaltenen Mannits ist sehr beträchtlich. 1000 Grain trocknes Seegras auf die oben angegebene Weise zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol behandelt gaben 121,5 Grain = 12,15 pC. Mannit. Die Sorte Seegras, mit welcher die Versuche angestellt wurden, waren 6 Monate aufbewahrt worden und hatte sich mit einer

*) Auf die Analyse der Mannitschwefelsäure gestützt, haben Knop und Schnedermann (Diese Ann. Bd. LI. S. 132) die Formel:

$$C_6\ H_7\ O_6$$

für den Mannit aufgestellt. Sie verlangt

Kohle	39,71
Wasserstoff	7,42
Sauerstoff	52,87.

Die Red.

Incrustation langer schlanker Nadeln bedeckt. Ich untersuchte auch eine Quantität frischen Seegrases, und fand, dafs es eben so viel Mannit enthielt als die ältere Sorte. Es scheint demnach, dafs das Epitheton Saccharina, welches man dieser Species von Laminaria beigelegt hat, nicht so unangemessen ist, als man oft geglaubt hat.

Mannit kann auf folgende Weise sehr leicht von Rohrzucker unterschieden werden. Giefst man eine kleine Menge concentrirter Schwefelsäure auf Mannit, so löst er sich unter Mitwirkung einer gelinden Wärme ohne die geringste Färbung zu einer durchsichtigen Flüssigkeit auf. Wird die Temperatur beträchtlich gesteigert, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun, verliert aber nicht ihre Durchsichtigkeit. Rohrzucker wird dagegen, wie Jedermann bekannt, durch Schwefelsäure bei der gelindesten Erwärmung unter Entbindung von schwefliger Säure zerstört. Ebenso leicht läfst sich der Mannit vom Traubenzukker unterscheiden. Mannit löst sich beim Sieden in concentrirter Kali- oder Natronlauge ohne Farbenveränderung, während Traubenzucker bei gleicher Behandlung eine tiefbraune Färbung annimmt. Beim Erwärmen mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd verhindert der Mannit vollkommen die Fällung von Kupferoxyd, während das Kupfer durch Traubenzucker, wie bekannt, sogleich als Kupferoxydul niedergeschlagen wird.

Neben dem Mannit enthält die L. saccharina, sowie die meisten anderen Seegräser, eine grofse Menge einer eigenthümlichen schleimigen Materie, welche beim Trocknen eine tiefrothe Farbe annimmt. Sie unterscheidet sich von gewöhnlichem Gummi, denn bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure, und keine Schleimsäure oder Zuckersäure. Ich beabsichtige, diese Substanz einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Laminaria digitata.

Ausser der L. saccharina habe ich noch einige andere Seegräser auf Mannit untersucht, und unter andern die L. digitata oder die

Tangart, welche man in Schottland tangle nennt. Der wässerige Absud dieses Seegrases ist ebenfalls rothbraun und lieferte beim Abdampfen einen ähnlichen Schleim wie die L. saccharina, aber in viel geringerer Menge. Die L. digitata enthält ebenfalls eine beträchtliche Menge Mannit, aber kaum halb soviel wie L. saccharina.

Halydris siliquosa.

Das nächste Seegras, welches ich untersuchte, war die Halydris siliquosa. Mit heifsem Wasser bildet sie eine sehr dunkelgefärbte Lösung von bitterem, etwas zusammenziehendem Geschmack. Die Menge Mannit, welche sie enthält, ist sehr grofs. Sie beläuft sich, sollte ich denken, auf 5 — 6 pC. Wie schon bemerkt, entsteht die weifse Incrustation, welche man auf dem trocknen Grase beobachtet, zum grofsen Theile aus Mannit.

Rhodomenia palmata.

Rhodomenia palmata oder handförmiger Tang (engl. dulse) enthält eine grofse Menge süfs schmeckenden, grüngefärbten Schleims. Sie liefert ebenfalls eine grofse Menge Mannit, vielleicht 2 pC.

Fucus vesiculosus.

Fucus vesiculosus, das gewöhnlichste vielleicht aller brittischen Seegräser, enthält dem Anschein nach 1 — 2 pC. Mannit.

Auch *Fucus nodosus* lieferte eine kleine aber bestimmbare Menge derselben Substanz.

Ich habe ferner Fucus serratus untersucht. Diese Fucusart enthält ferner eine beträchtliche Menge Mannit, weniger offenbar als Laminaria digitata, aber mehr als Rhodomenia palmata. Der Mannit, welchen man aus Fucus serratus erhält, ist viel weniger durch Farbstoff verunreinigt, als bei irgend einer andern Alge; gleich von Anfang ist er beinahe farblos.

Ich konnte keinen Mannit auffinden in Ulva latissima (engl. laver); der Versuch wurde jedoch mit einer sehr geringen Menge angestellt, und wird bei der ersten Gelegenheit wiederholt werden. Diese Pflanze enthält eine grofse Menge süfsen

grüngefärbten Schleims, demjenigen ähnlich, welche die Rhodomenia palmata liefert.

Da der Mannit von 9 Arten Seegrases, welche ich untersucht habe, in 8 vorkommt, so ist es wahrscheinlich, dafs er in gröfserer oder kleinerer Menge in den meisten Seegräsern enthalten ist, in welchen er den Rohr- oder Traubenzucker zu ersetzen scheint, welchen viele Landpflanzen in so beträchtlicher Menge enthalten.

Aus den vorstehenden Versuchen erhellt, dafs der Mannit viel häufiger in der Natur vorkommt, als man bisher geglaubt hat.

Folgende sind die Namen der oben erwähnten Algen, geordnet nach der Quantität Mannit, welche sie enthalten:

1) Laminaria saccharina.
2) Halydris siliquosa.
3) Laminaria digitata.
4) Alaria aesculenta.
5) Fucus serratus.
6) Rhodomenia palmata.
7) Fucus vesiculosus.
8) Fucus nodosus.

Die Quantität Mannit, welche die L. saccharina enthält, ist so grofs, dafs ich glaube, dafs man ihn aus diesem Seegras auf eine wohlfeilere Weise gewinnen kann als aus der Manna.

Vermeintliches Vorkommen des Mannits in den Wurzeln von Triticum repens oder der gemeinen Quecke;

von Dr. *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical Society im Mai 1844.)

In einer Note zu dem Artikel Mannit in dem 8. Bande der letzten deutschen Ausgabe von Berzelius Lehrbuch, findet sich

die Angabe, dafs es Herrn Professor Pfaff gelungen sey, Mannit aus den Wurzeln von Triticum repens oder der gemeinen Quecke darzustellen. Herr Pfaff giebt an, dafs er das Extract von Queckenwurzeln mit siedendem Alkohol behandelte, aus welchem sich beim Abkühlen eine Anzahl langer, nadelförmiger Krystalle absetzte, welche er für eine Zuckerart ansah, und welche Berzelius für Mannit zu halten geneigt ist.

Ich habe den Versuch des Herrn Pfaff zweimal mit verschiedenen Quantitäten Queckenwurzeln wiederholt, bin aber zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangt. Die alkoholische Lösung setzte nach längerem Stehen allerdings eine Quantität langer, schlanker Nadeln ab, allein diese Krystalle besafsen keinen süfsen Geschmack und lösten sich in heifser Schwefelsäure unter Aufbrausen und ohne die Flüssigkeit zu schwärzen. Auf einem Platinbleche erhitzt, hinterliefsen sie einen weissen, schmelzbaren, alkalischen Rückstand, welcher, wenn er mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt worden war, in einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag erzeugte. Ich habe allen Grund anzunehmen, dafs die nadelförmigen Krystalle saures oxalsaures Kali waren. Die Queckenwurzeln enthielten sicherlich eine grofse Menge eines unkrystallisirbaren Zuckers, welcher leicht in Gährung überging.

Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure;

von *A. Chodnew.*

Es ist bekannt, dafs die gallertartigen Substanzen, welche in allen süfsen Früchten, in den meisten Knollen- und Wurzel-Gewächsen und in verschiedenen Baumrinden vorkommen, bis jetzt sehr wenig untersucht worden sind. Alles, was Mulder, Regnault, Frémy und neulich Fromberg dar-

über bekannt gemacht haben, besteht darin, dafs diese Chemiker blofs die Zusammensetzung des Pectins und der Pectinsäure festzustellen gesucht haben: sie sind aber zu ganz von einander verschiedenen Resultaten gekommen. Freilich wollte Frémy auch das Atomgewicht und die Sättigungscapacität des Pectins und der Pectinsäure bestimmen, doch hat keine von den Verbindungen, welche von ihm dargestellt worden sind, seine theoretische Meinung darüber bestätigt. Wenn man noch dazu die vollständige Ungewifsheit über die Rolle, welche das Pectin und die Pectinsäure in den Pflanzen spielen, hinzurechnet, so wird man gewifs zugeben, dafs wir bis jetzt so gut wie gar nichts von diesen für die Chemie und die Pflanzenphysiologie so interessanten Substanzen wufsten.

Diefs veranlafste mich das Pectin, die Pectin- und Metapectinsäure einer neuen Untersuchung im chemischen Laboratorium zu Giefsen zu unterwerfen, wo ich das Vergnügen hatte, mich durch den Rath des Herrn Prof. Liebig unterstützt zu sehen.

Pectin.

Wenn man in dem Saft von Birnen, Aepfeln und mehreren anderen saftigen Früchten durch Kochen das Eiweifs abscheidet, so erhält man eine Flüssigkeit, die mit Alkohol versetzt eine Gallerte giebt. Die Substanz, welche in dieser Form durch Alkohol gefällt wird, wurde von Braconnot, wegen ihrer Eigenschaft coagulirt zu werden, Pectin genannt. Mulder und Frémy haben später ihre Zusammensetzung untersucht, und obgleich sie zu nicht miteinander übereinstimmenden Resultaten gekommen sind, so geben doch diese beiden Chemiker das Pectin mit der Pectinsäure als gleich zusammengesetzt an.

Ich schicke hier diese kurze Zusammenstellung der bekannten Thatsachen aus dem Grunde voraus, weil letztere ziemlich verschieden von denen sind, welche ich bei der Untersuchung desselben Stoffes erhalten habe.

Zuerst stellte ich Pectin aus Birnen dar: sie wurden gerieben, gekocht und der Saft zuerst durch Leinwand, und dann durch Papier filtrirt. Die letztere Filtration geht langsam vor sich; man bekommt aber dadurch eine ganz klare, durchsichtige Flüssigkeit, die mit absolutem Alkohol versetzt eine Gallerte liefert. Diese wurde mehrere Mal mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen und bei jedesmaligem Auswaschen mit der Hand ausgepresst, wodurch sie ihr gallertartiges Aussehen verlor und undurchsichtig und holzfaserartig wurde. Sie besafs die letztere Form auch nach dem Trocknen bei 115°.

Das auf diese Weise dargestellte Pectin war etwas roth gefärbt; es liefs sich leicht zerreiben und löste sich in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Auflösung reagirte neutral, gab mit Chlorcalcium und Chlorbarium keinen Niederschlag, selbst nicht nach dem Zusatz von Ammoniak. Mit Bleizucker und Bleiessig erhielt ich einen gallertartigen, wenig zusammenhängenden Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd reagirte ebenso, wie essigsaures Bleioxyd; die meisten anderen Basen aber gaben keinen Niederschlag in der Pectinlösung. Ein Ueberschufs von Aetzkali oder Aetzkalk fällte eine durchsichtige Gallerte.

Das bei 115° getrocknete Pectin lieferte ein Mal 8,76, und ein anderes Mal 8,5 pC. Asche. In derselben liefs sich Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Kali, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor nachweisen.

0,2065 Grm. Pectin, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,094 Wasser und 0,318 Kohlensäure.

Aus 0,3695 wurde 0,17 Wasser und 0,573 Kohlensäure erhalten.

Wenn man 8,5 pC. Asche abzieht, so erhält man aus den eben gefundenen Zahlen folgende Zusammensetzung:

	I.		II.
Kohlenstoff	45,88	—	46,19
Wasserstoff	5,44	—	5,56
Sauerstoff	48,68	—	48,25.

Ich untersuchte auch aus Aepfeln dargestelltes Pectin. Um mich aber nicht von der gewöhnlichen Vorschrift zur Darstellung des Pectins zu entfernen, kochte ich dies Mal nicht, wie ich es früher gethan hatte, das Mark und den Saft zusammen, sondern presste vorher die geriebenen Aepfel aus, und verwandte nur den Saft derselben zur Bereitung des Pectins. Derselbe wurde gekocht und das Pectin auf die oben erwähnte Weise behandelt. Es lieferte 6,48 pC. Asche, die mit Salzsäure übergossen, ziemlich stark brauste. Aus diesem Grund wollte ich keine Verbrennung davon machen; ich suchte vielmehr ein Mittel, das Pectin möglichst frei von unorganischen Bestandtheilen darzustellen.

Dieses Mittel fand sich ganz einfach in der Anwendung von Mineralsäuren. Wenn man nämlich das auf die oben angeführte Weise dargestellte Pectin wieder in Wasser auflöst, mit etwas verdünnter Salpetersäure vermischt, mit Alkohol fällt und so weiter behandelt, so bekommt man ein Pectin, welches viel weniger Asche zurückläfst.

Das bei 115° getrocknete Pectin war farblos und lieferte 2,13 pC. Asche, welche doch immer noch ein wenig mit Säuren brauste.

Aus 0,285 Pectin wurde 0,144 Wasser und 0,455 Kohlensäure erhalten, welchen (die Asche wird immer abgezogen) entspricht:

Kohlenstoff	44,46
Wasserstoff	5,69
Sauerstoff	49,85.

Da aber, wie gesagt, dieses Pectin eine Asche geliefert hatte, welche noch etwas Kohlensäure enthielt, so stellte ich noch ein Mal Pectin aus Aepfeln dar, indem ich zum Abscheiden der unorganischen Bestandtheile Salzsäure benutzte. Das so erhaltene Pectin war farblos, holzfaserartig, wurde nach dem Trocknen bei 115° ein wenig gelb und liefs sich nicht zerreiben. Es

lieferte 1,59 pC. Asche, welche sehr viel phosphorsaures Eisenoxyd und keine Spur Kohlensäure enthielt.

0,253 Substanz gaben 0,1265 Wasser und 0,399 Kohlensäure.
0,2625 — — 0,126 — — 0,415 —

Die daraus berechnete Zusammensetzung des Pectins ist:

	I.		II.
Kohlenstoff	43,70	—	43,79
Wasserstoff	5,63	—	5,41
Sauerstoff	50,67	—	50,80.

Das mit Säuren behandelte Pectin löste sich in Wasser auf; die Auflösung opalisirte jedoch und reagirte schwach sauer, welche Eigenschaften verschieden von denen des aus Birnen dargestellten Pectins sind. Die Verschiedenheit schien mir nur von dem gröfseren Gehalt des letzteren an unorganischen Bestandtheilen abhängig zu seyn. Ihr Verhalten gegen Basen und überhaupt gegen alle Reagentien war ganz dasselbe. Zuweilen reducirte auch die Auflösung des Pectins das Kupferoxyd, wenn Kali und schwefelsaures Kupferoxyd vorsichtig zugesetzt wurden.

Obgleich das Pectin mit Bleioxyd und Kupferoxyd unlösliche Verbindungen gab, so schien es mir doch völlig vergeblich zu seyn, sein Atomgewicht daraus bestimmen zu wollen; denn erstens verhält sich zuweilen das Pectin selbst gegen die eben genannten Basen indifferent, und zweitens wurde aus den zwei von mir dargestellten Bleiverbindungen eine verschiedene Menge Bleioxyd erhalten. Ein Mal 23,0 und ein anderes Mal 30,45 pC.

Ich werde aber später zeigen, dafs wir für das Atomgewicht des Pectins die Formel:

$$C_{28}\ H_{21}\ O_{24}$$

mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen können. Dieser Formel entsprechen folgende Zahlen:

Kohlenstoff	44,09
Wasserstoff	5,51
Sauerstoff	50,40.

Wenn man diese Zahlen mit denen vergleicht, die ich durch die Analyse des aus Birnen dargestellten Pectins erhalten habe, so bemerkt man, dafs der Unterschied zwischen denselben bedeutend grofs ist, was gewifs nur daran liegen kann, dafs dieses Pectin nicht mit einer Säure behandelt wurde. Um aber die Sache aufser allen Zweifel zu setzen, wurde das Pectin von neuem aus derselben Art von Birnen dargestellt und mit Salzsäure behandelt. Es wurde ein Pectin erhalten, welches nur 1,23 pC. Asche gab.

Aus 0,3055 Substanz wurde 0,159 Wasser und 0,481 Kohlensäure erhalten, oder

Kohlenstoff	43,79
Wasserstoff	5,84
Sauerstoff	50,37.

Was die Einwirkung des Kalis und der Mineralsäuren auf das Pectin betrifft, so werde ich davon später, bei der Metapectinsäure, sprechen.

Pectinsäure und einige Salze derselben.

Diese Säure wurde zuerst von Braconnot*) entdeckt. Derselbe hat aber blofs die Darstellung und die Eigenschaften der Pectinsäure und einiger ihrer Verbindungen beschrieben, ohne ihre Zusammensetzung anzugeben.

Bald nach ihrer Entdeckung sind zwei Abhandlungen über denselben Gegenstand erschienen: eine von Mulder**), die andere von Regnault***), welche den Zweck hatten, diese Lücken in Braconnots Arbeit auszufüllen. Die von diesen Chemikern bekannt gemachten Resultate aber waren so verschieden in dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, dafs man diesen

*) Ann. der Chem. und der Phar. Bd. V. S. 275.
**) Büllet. des sciences phys. et natur. en Neerlande 1838.
***) Journal de Pharm. XXIV. 201.

Unterschied nicht einer Ungenauigkeit der Analysen zuschreiben konnte. Doch sind die beiden Chemiker zu demselben Schlufs gekommen, dafs die Pectinsäure keine constante Verbindungen mit den Basen eingehe.

Zwei Jahre später hat Frémy*) denselben Gegenstand ausgedehnter bearbeitet, wobei er festgestellt zu haben meinte, dafs die Zusammensetzung der Pectinsäure der des Pectins ähnlich sey, dafs der Unterschied zwischen ihnen blofs in der Sättigungscapacität bestehe, dafs die Pectinsäure eine zweibasische Säure sey, u. s. w. Doch konnte Frémy auch nicht das Atomgewicht der Pectinsäure bestimmen, denn alle von ihm dargestellten Blei- und Silberverbindungen stimmen nicht mit einander überein. Er wollte diesen Unterschied der leichten Veränderlichheit der Sättigungscapacität der Pectinsäure zuschreiben. Ganz neuerdings ist noch eine Arbeit über die Pectinsäure erschienen, welche von Fromberg in Mulder's Laboratorium ausgeführt wurde und die Zusammensetzung, so wie überheupt alles, was Mulder selbst von der Pectinsäure bekannt gemacht hat, bestätigte.

Ich werde später Gelegenheit haben, nach und nach zu zeigen, in welchem Grade alle oben erwähnten Meinungen als richtig angenommen werden können.

Die meisten von meinen Versuchen wurden mit der Pectinsäure angestellt, welche ich aus weifsen Rüben dargestellt habe. Der Hauptunterschied zwischen meiner und der von den Anderen früher angewandten Methode zur Darstellung der Pectinsäure besteht darin, dafs ich dabei denselben Handgriff gebraucht habe, dessen ich mich bei der Darstellung des Pectins bediente. Die geriebenen, ausgewaschenen und ausgepressten weifsen Rüben wurden mit verdünntem kaustischem Kali eine viertel- bis eine halbe Stunde gekocht und durch feine Leinwand filtrirt. Die auf diese Weise erhaltene Auflösung ist aber nie klar genug

*) Journal de Pharm. XXVI. 368.

und mufs noch ein Mal durch Papier filtrirt werden; sie darf nicht gefärbt seyn, wenn die weifsen Rüben gut ausgewaschen worden sind. Die letztere Filtration geht gewöhnlich sehr langsam von Statten: man braucht zuweilen acht Tage, um eine ziemlich grofse Quantität von ganz klarer Flüssigkeit zu bekommen. Darum ist es viel besser, besonders wenn man eine Auflösung von Pectinsäure nöthig hat, gleich nach dem Abfiltriren durch die Leinwand, die Pectinsäure niederzuschlagen, auf die gleich unten erwähnte Weise auszuwaschen, dann wieder in Ammoniak aufzulösen und durch Papier zu filtriren; denn die ammoniakalische Lösung läfst sich immer schnell filtriren und kann zur Darstellung fast aller Salze dienen. Die Pectinsäure wird aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure gefällt, mehrere Mal zuerst mit gesäuertem, dann mit reinem Wasser, zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und bei jedesmaligem Auswaschen mit der Hand ausgepresst.

Das Auswaschen mit Alkohol hat einen doppelten Zweck: erstens trocknet die Pectinsäure dadurch sehr schnell, und zweitens, was von grofser Bedeutung ist, kann man ohne Alkohol unmöglich die Pectinsäure in so reinem Zustande bekommen, wie es im letzteren Falle geschieht; wenn man nämlich das Auswaschen mit dem Wasser lange fortgesetzt hat, so dafs die Pectinsäure anfängt, ziemlich frei von der unorganischen Säure zu werden, so zerfliefst sie auf dem Filtrum und läfst kein Wasser durchgehen. Die auf die eben erwähnte Weise behandelte Pectinsäure verliert dadurch ganz ihr gallertartiges Aussehen und wird holzfaserartig, welche Form sie nach dem Trocknen beibehält. Sie läfst sich dann leicht pulverisiren, ist farblos und nimmt erst durch langes Trocknen bei 120° einen Stich in's Gelbliche an. Sie verbrennt ohne aufzuquellen und läfst nach der Verbrennung weniger als 1 pC. Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Eisenoxyd besteht. Sie löst sich nur in kochendem Wasser ein wenig, sehr oft gar nicht,

leicht aber, selbst nach dem Trocknen, in Alkalien zu einer klaren Flüssigkeit auf. Sie giebt in der letzteren Lösung mit allen unorganischen Salzen (Quecksilberchlorid ausgenommen) gallertartige Niederschläge, die in einem Ueberschufs von Kali oder Natron löslich sind.

Was die Einwirkung der Säuren und des kaustischen Kalis auf die Pectinsäure beim Kochen betrifft, so werde ich davon weiter unten bei der Metapectinsäure sprechen.

Um die Zusammensetzung der Pectinsäure im freien Zustande kennen zu lernen, habe ich dieselbe zwei Mal und zu verschiedenen Zeiten dargestellt: das eine Mal wurde dabei Salpetersäure und das andere Mal Salzsäure angewandt. Die so erhaltene Pectinsäure wurde jedesmal bei 120° getrocknet.

Die mit Salpetersäure gefällte u. s. w. behandelte Säure lieferte 0,5 pC. Asche.

0,265 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,1285 Wasser und 0,4065 Kohlensäure.

0,237 gaben 0,113 Wasser und 0,366 Kohlensäure.

Die mit Salzsäure erhaltene Pectinsäure lieferte 0,95 Asche.

0,249 Grm. nur mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,114 Wasser und 0,3835 Kohlensäure.

Wenn man die oben erhaltenen Aschemengen mit in Rechnung nimmt, so entspricht diesen Zahlen folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		III.		berechnet*)
Kohlenstoff	42,03	—	42,25	—	42,39	—	42,42
Wasserstoff	5,30	—	5,29	—	5,13	—	5,05
Sauerstoff	52,67	—	52,46	—	52,48	—	52,53.

Man ersieht daraus, dafs die von mir gefundenen Zahlen im Kohlenstoffgehalt sehr verschieden von denen sind, welche

*) Die chemische Formel werde ich später anführen.

Mulder und Fromberg erhalten haben, dieselben weichen aber wenig von den von Regnault*) und Frémy**) angegebenen ab, ja sie weichen sogar nicht im Geringsten ab, oder bleiben in den Gränzen der Beobachtungsfehler, wenn man als Atomgewicht des Kohlenstoffs 75 und nicht, wie es Frémy und Regnault gethan haben, 76,43 annimmt. Es ist aber schwer zu begreifen, wie der Unterschied zu erklären sey, zwischen dem Kohlenstoffgehalt, den Mulder und ich gefunden habe und welcher ungefähr 3 pC. ausmacht; und besonders auffallend sind die Resultate, welche neulich von Fromberg***) bekannt gemacht worden sind, der die Pectinsäure auch aus weifsen Rüben dargestellt hat.

Freilich haben Mulder und Fromberg eine Säure analysirt, welche 3,33 bis 9,32 pC. Asche lieferte, doch haben sie auch dieselbe Zusammensetzung aus den Blei- und Kupferverbindungen bekommen.

Ich habe mehrere *pectinsaure Salze* untersucht, und es ist mir gelungen, nicht blofs dieselben in chemischen Proportionen zusammengesetzt zu erhalten, sondern auch das Atomgewicht der Pectinsäure dadurch festzustellen, was meine Vorgänger früher so gut, wie für unmöglich hielten. Nur nach vielen Versuchen ist es mir klar geworden, warum die früheren Arbeiten unbefriedigende und falsche Resultate geliefert haben, warum auch im Anfange meiner Untersuchung die Analysen nicht mit einander übereinstimmten.

Und doch ist die richtige Methode, pectinsaure Salze darzustellen, kurz und einfach.

Man löst die Pectinsäure im Zustande der möglichsten Rein-

---

*) Regnault hat für die freie Pectinsäure 43,21 Kohlensäure gefunden.

**) Die von Frémy angegebenen Zahlen, welche er alle aus Blei- und Silberverbindnngen erhalten hat, liegen zwischen 42,4 und 43,7.

***) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XLVIII, S. 56.

heit in Ammoniak auf; oder, noch besser, man zersetzt die Barytverbindung mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit ab und verjagt den Ueberschufs des kohlensauren Ammoniaks durch langsames Verdunsten. Ein vortreffliches Mittel, reine pectinsaure Salze zu erhalten, besteht auch darin, dafs man pectinsaures Kali, oder Natron (deren Darstellung ich weiter unten anführen werde) durch ein Metallsalz zersetzt. Man fällt nun aus irgend einer der drei genannten Lösungen die Pectinsäure mit einer Auflösung des Metalloxyds, dessen Verbindung mit Pectinsäure man darstellen will. Es entsteht durch diese Fällung eine Gallerte, die ganz durchsichtig seyn mufs, wenn das Salz rein seyn soll. Wenn man diese Gallerte auf ein Filtrum bringt, mit Wasser auswascht und trocknet, so erhält man nie zwei übereinstimmende Resultate, was ich jetzt ganz natürlich finde: denn diese Gallerte verdankt ihre voluminöse Beschaffenheit der grofsen Menge Wassers, welche sie aus der Flüssigkeit, worin die Pectinsäure gelöst war, bei ihrer Bildung aufnimmt. Dieses Wasser aber enthält nicht nur das neu entstandene Alkalisalz, sondern auch einen Theil des überschüssig-hinzugesetzten Metallsalzes, welche sich von dem pectinsauren Salze, selbst durch das längste Auswaschen, nicht völlig trennen lassen. Dieser Umstand war die Hauptursache der Unbeständigkeit der Verbindungen, welche früher dargestellt wurden und nicht die leichte Veränderlichkeit in der Sättigungscapacität der Pectinsäure, wie es Frémy ausgesprochen hat. Ich werde nachher, bei der Beschreibung der pectinsauren Salze, Gelegenheit haben, diesen Gegenstand näher zu entwickeln.

Eine andere Quelle von Fehlern kann auch in den sauren Eigenschaften der metallischen Lösung *) liegen, welche zur Darstellung z. B. des pectinsauren Silberoxyds gebraucht wird. Es geschieht in diesem Fall, dafs die freie Säure, welche sich

*) Wenn dieselbe in normalem Zustande neutral seyn soll.

in der Lösung befindet, einen Theil der Pectinsäure fällt, die sich wegen der Unbeweglickeit ihrer Theile, mit dem Metalloxyd nicht verbinden kann. Dadurch wird der Gehalt an Basis im pectinsauren Salze vermindert.

Die richtige Methode, pectinsaure Salze darzustellen, besteht ganz einfach darin, dafs man, nach dem Fällen irgend eines dieser Salze, dasselbe mit der Hand in der Flüssigkeit selbst ausprefst und mehrere Male auf dieselbe Weise mit frischem Wasser behandelt; das Salz verliert durch diese Operation seine gallertartigen Eigenschaften, wird holzfaserartig, läfst sich schnell trocknen und nach dem Trocknen in ein feines Pulver verwandeln. Das Salz behält dabei meistentheils die Farbe des Metalloxyds. Die vollständige Durchsichtigkeit der pectinsauren Salze im gallertartigen Zustande ist das beste Kennzeichen ihrer Reinheit.

Ich werde hier die Salze in derselben Ordnung beschreiben, in welcher ich sie untersuchte, um dadurch zu zeigen, wie ich das wahre Atomgewicht der Pectinsäure gefunden habe.

Das Kalksalz wurde aus einer neutralen ammoniakalischen Lösung der Pectinsäure durch Chlorcalcium erhalten. Es stellte eine wasserhelle klare Gallerte dar, welche ganz andere Eigenschaften besafs, als die Pectinsäure: es war nämlich ziemich hart und gab nicht so leicht, wie die letztere, dem Drucke nach. Dieselbe Eigenschaft besitzen alle pectinsauren Salze, wenn sie durch Fällen aus einer *kalten* Auflösung dargestellt werden. Das so erhaltene Kalksalz wurde auf die oben erwähnte Weise ausgewaschen und bei 120° getrocknet, es nahm nach dem vollständigen Trocknen einen Stich in's Gelbliche an, was jedoch bei allen farblosen Salzen nicht zu vermeiden ist. Uebrigens hat diese Färbung keinen Einflufs auf die Zusammensetzung der Salze.

Der Kalk wurde als schwefelsaurer Kalk bestimmt. Das Salz

von einer Darstellung lieferte 12,38 pC., das von einer anderen 12,42, und das von einer dritten 12,46 pC. Kalkerde.

Wenn man nach dem letzteren der drei erhaltenen Resultate das Atomgewicht der Pectinsäure berechnet, so erhält man die Zahl 2499.

0,415 Kalksalz von der ersteren Darstellung, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, (die meisten Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, wo dasselbe nicht der Fall war, werde ich später jedes Mal erwähnen), gaben 0,17 Wasser und 0,5615 Kohlensäure.

Aus 0,3185 Grm. von einer anderen Darstellung wurden 0,137 Wasser und 0,428 Kohlensäure erhalten

Diesen Zahlen entspricht folgende Zusammensetzung:

	I.		II.				berechnet
Kohlenstoff	36,89	—	36,65	—	„	—	37,08
Wasserstoff	4,53	—	4,77	—	„	—	4,41
Sauerstoff	46,20	—	46,16	—	„	—	45,94
Kalkerde	12,38	—	12,42	—	12,46	—	12,57.

Das Barytsalz besitzt ganz dieselben Eigenschaften wie das Kalksalz.

Es wurde 27,68 pC. Baryt erhalten. Das nach dieser Zahl berechnete Atomgewicht der Pectinsäure ist 2498.

0,4575 gaben 0,1525 Wasser und 0,5118 Kohlensäure, oder

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	30,50	—	30,58
Wasserstoff	3,69	—	3,64
Sauerstoff	38,13	—	37,90
Baryt	27,68	—	27,88.

Das Natronsalz wurde durch Fällen einer Auflösung der Pectinsäure in etwas überschüssigem kaustischen Natron mit Alkohol dargestellt und die erhaltene Gallerte mit Alkohol ausgewaschen. Es war nach dem Trocknen bei 120° holzfaserartig und konnte nicht pulverisirt werden, es löste sich in Wasser auf; die

Auflösung reagirte neutral. Beim Verbrennen auf einem Platinlöffel oder in einem Tiegel blähte es sich auf, welche Erscheinung blofs bei der Verbrennung der pectinsauren feuerbeständigen Alkalien beobachtet wurde.

0,2405 Grm. lieferten 25,77 Chlornatrium oder 13,73 pC. Natron, was 2456 für das Atomgewicht der Säure giebt.

Wenn man jetzt das Mittel von den drei oben erhaltenen Atomgewichtszahlen, nämlich 2484 nimmt, und mit dem gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in der Pectinsäure vergleicht, so erhält man die Formel:

$$C_{14}\ O_{10}\ O_{13},$$

als den einfachsten chemischen Ausdruck der Zusammensetzung der Pectinsäure. Das nach dieser Formel berechnete Atomgewicht ist 2475.

Diese Formel wurde von mir zuerst als richtig angenommen; doch überzeugte ich mich später, dafs sie verdoppelt werden mufs, und zwar aus folgenden Gründen. Ich stellte pectinsaures Bleioxyd dar, welches mir ein Mal 46,52 pC., und ein anderes Mal 46,13 Bleioxyd gab. Dem Mittel von beiden Zahlen 46,32 entspricht die Zahl 1618, als Atomgewicht der Pectinsäure; dieses schien mir zuerst in keinem Zusammenhang mit der gefundenen Formel zu stehen. Wenn man aber diese Zahl mit drei multiplicirt, so sieht man leicht, dafs die dadurch erhaltene Zahl 4854 ungefähr doppelt so grofs ist, wie 2475, ein Atom Wasser abgerechnet.

Die Analyse von diesem Salze überzeugte mich, dafs in der That seine Zusammensetzung der Formel:

$$C_{28}\ H_{19}\ O_{25} + 3\ PbO$$

entspricht, und dafs die anderen Salze nach der Formel:

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{26} + 2\ MO$$

zusammengesetzt sind.

0,485 von diesem Bleisalz gaben 0,112 Wasser und 0,4105 Kohlensäure, oder:

			berechnet
Kohlenstoff	23,06	—	23,28
Wasserstoff	2,55	—	2,63
Sauerstoff	28,07	—	27,72
Bleioxyd	46,32	—	46,37.

Freilich konnte ich auch dieses Salz, um es in Zusammenhang mit den anderen Salzen zu bringen, nach der Formel:

$$2\,(C_{14}\,H_9\,O_{12}) + HO + 3\,PbO$$

zusammengesetzt annehmen; aber diese Formel hielt Prof. Liebig für sehr wenig wahrscheinlich, und ich habe in der That aus meinen späteren Untersuchungen unzweifelhaft ersehen, dafs die Formel:

$$C_{14}\,H_{10}\,O_{13}$$

verdoppelt werden mufs. Doch werde ich darauf weiter unten zurückkommen.

Die Entstehung des eben beschriebenen basischen Salzes hängt völlig von der Temperatur der Flüssigkeit ab: es wurde nämlich durch Fällen einer heifsen Lösung von Pectinsäure mit Bleizucker dargestellt; nimmt man die Fällung in einer kalten Lösung der Säure vor, so erhält man ein neutrales pectinsaures Bleioxyd. Dieses lieferte mir in der That, indem seine Basis als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt wurde, 36,06 pC. Bleioxyd, was ganz der durch Rechnung erhaltenen Quantität, nämlich 36,03 entspricht.

Das basische Salz ist dadurch von dem neutralen verschieden, dafs das erstere eine Gallerte darstellt, welche gleich nach dem Umrühren der Flüssigkeit zerfällt und Flocken bildet, welche bei vollständiger Reinheit durchsichtig seyn sollen, es färbt sich ferner nach dem Trocknen mehr gelb, als das zweibasische Salz und läfst sich aufserordentlich leicht pulverisiren.

Das pectinsaure Kali hat alle Eigenschaften des Natronsalzes und wird auf dieselbe Weise, wie dieses, dargestellt.

0,4 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0,1195 Chlorkalium, was 18,89 pC. Kali entspricht.

0,4195 gaben 0,163 Wasser und 0,52 Kohlensäure, was in Procenten ausgedrückt giebt:

			Nach der Formel $C_{28} H_{20} O_{26} + 2KO$
Kohlenstoff	33,80	—	34,25
Wasserstoff	4,31	—	4,07
Sauerstoff	43,10	—	42,44
Kali	18,89	—	19,24.

Es war interessant zu wissen, welche Veränderung die pectinsauren Salze bei einer höheren Temperatur, als 120°, erleiden. Zu diesem Zweck trocknete ich pectinsaures Kali (nicht von derselben Darstellung, welche mir das oben erwähnte Resultat gab) und pectinsauren Baryt bei 150 — 160°; die Salze wurden dadurch gelbbraun und lieferten folgende Resultate.

Das Kali, als Chlorkalium bestimmt, machte 20,0 pC. aus.

0,281 lieferten 0,1025 Wasser und 0,3653 Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung:

			berechnet nach der Formel: $C_{28} H_{18} O_{24} + 2 KO$
Kohlenstoff	35,44	—	35,56
Wasserstoff	4,02	—	3,81
Sauerstoff	40,54	—	40,65
Kali	20,00	—	19,98.

Also scheint das Salz bei 150 — 160° 2 Atom Wasser zu verlieren, welche Thatsache ich aber nicht für ganz erwiesen halte, denn ich erkannte später, dafs die Kalilauge, deren ich mich zur Darstellung des letztern pectinsauren Kalis bedient hatte, nicht rein genug gewesen war. Uebrigens hat das Barytsalz dieselbe Erscheinung dargeboten. Ich erhielt aus

0,207 Grm. dieses Salzes 0,0905 schwefelsauren Baryt, was 28,68 pC. Baryt entspricht.

0,4815 gaben 0,143 Wasser und 0,5575 Kohlensäure oder:

			berechnet
Kohlenstoff	31,57	—	31,63
Wasserstoff	3,29	—	3,38
Sauerstoff	36,46	—	36,15
Baryt	28,68	—	28,84.

Ebenfalls 2 At. Wasser weniger, als ich früher bekommen hatte.

Das Kupferoxydsalz besafs die nämlichen Eigenschaften, wie die anderen Salze (Kali- und Natronsalz ausgenommen), blofs war seine Farbe verschieden, es war nämlich vor und nach dem Trocknen grün. Das Salz wurde bei 120° getrocknet.

0,332 liefsen nach dem Verbrennen 0,056 Kupferoxyd zurück.

0,235 gaben 0,0385 Kupferoxyd.

0,495 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,188 Wasser und 0,637 Kohlensäure.

Die Zahlen entsprechen:

					berechnet
Kohlenstoff	35,09	—	„	—	35,34
Wasserstoff	4,21	—	„	—	4,19
Sauerstoff	43,84	—	„	—	43,79
Kupferoxyd	16,86	—	16,38	—	16,68.

Das pectinsaure Ammoniak wurde aus einer Auflösung der Pectinsäure in Ammoniak durch Alkohol gefällt. Das Salz stellt im reinen Zustande eine durchsichtige, farblose, sehr zarte Gallerte dar. Nach dem Trocknen bei 100° wird es rothbraun, läfst sich nicht pulverisiren, löst sich in Wasser zu einer klaren, aber gefärbten Flüssigkeit auf, die auf Lakmuspapier sauer reagirt. Ich habe seine Zusammensetzung nicht untersucht, denn es war nicht rein genug und lieferte nach dem Verbrennen 2 pC. Asche.

Silbersalz. Sehr lange konnte ich dieses Salz nicht in rei-

nem Zustande bekommen, ohne dafs ich den Grund davon zu begreifen vermochte. Ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungen stets verschiedene Quantitäten Siberoxyd: ein Mal 34,51, ein anderes Mal 34,91, 34,4, 33,4, Zahlen, welche weder mit einander, noch mit den anderen pectinsauren Verbindungen übereinstimmen.

Doch habe ich zuletzt die Quelle dieser Fehler und ein gutes Mittel, reines pectinsaures Silberoxyd darzustellen, entdeckt. Wenn nämlich die Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd sauer ist, so bekommt man ein Salz, das immer etwas freie Pectinsäure enthält, wodurch sein Gehalt an Silberoxyd vermindert wird.

Das pectinsaure Silberoxyd, welches mir zuletzt befriedigende Resultate lieferte, wurde aus einer durch Zersetzung der Barytverbindung enthaltenen ammoniakalischen Lösung der Pectinsäure dargestellt.

Das bei 100° getrocknete Salz gab 36,7 Silberoxyd.

Aus 0,501 Grm. wurde 0,14 Wasser und 0,486 Kohlensäure erhalten.

Daraus erhält man folgende Zusammensetzung:

			berechnet
Kohlenstoff	26,45	—	26,73
Wasserstoff	3,10	—	3,18
Sauerstoff	33,75	—	33,13
Silberoxyd	36,70	—	36,96.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{26} + 2\ Ag\,O.$$

Und da fast alle Silbersalze nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei sind, so halte ich die Formel:

$$C_{28}\ H_{10}\ O_{26} + 2\ M\,O$$

für den wahren Ausdruck der pectinsauren Salze, ungeachtet der Zusammensetzung des oben erwähnten Kali- und Barytsalzes, welche für die Formel

$$C_{28}\ H_{18}\ O_{24} + 2\ M\,O$$

sprechen. Denn, obgleich aus der Zusammensetzung dieser zwei bei 150 — 160° getrockneten Salze zu folgen scheint, dafs zwei Atome Wasser der Pectinsäure durch zwei Atom Metalloxyd vertretbar sind, so mufs man dieses jedenfalls dennoch für ganz zufällig halten; denn das bei so hoher Temperatur getrocknete Kalisalz wurde braun, und obgleich es sich nachher in Wasser noch zu einer klaren Flüssigkeit auflöste, so hatte doch die letztere einen eigenthümlichen, an Caramel erinnernden Geruch und reducirte Kupferoxyd.

Ich habe keine Analyse von der bei 150° getrockneten Pectinsäure gemacht, denn sie wird bei dieser Temperatur ganz schwarz.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs die von mir gefundene Zusammensetzung der Pectinsäure beinahe dieselbe ist, welche Regnault und Frémy früher bekannt gemacht haben. Ich will jetzt noch zeigen, dafs selbst einige von den Verbindungen, die von diesen Chemikern dargestellt und analysirt worden, ganz genau nach der von mir angenommenen Formel zusammengesetzt sind. So z. B. hat Frémy ein Silbersalz untersucht, welches ihm folgende Zahlen gab: (Journal de Pharmacie, XXVI, 379.)

Kohlenstoff	27,25
Wasserstoff	3,32
Sauerstoff	32,63
Silberoxyd	36,80.

Ein Bleisalz lieferte Frémy 35,52 pC. Bleioxyd (S. 381,) ein anderes 46,7 pC. Bleioxyd (S. 383), lauter Zahlen, welche zu derselben Formel für Pectinsäure hätten führen können, wenn Frémy nicht eine Menge von anderen unreinen Verbindungen erhalten hätte, und wenn er nicht das Atomgewicht und die Sättigungscapacität des Pectins und der Pectinsäure auf zwei Bleiverbindungen gegründet hätte, welche blofs durch einen Rechnungsfehler mit seiner Formel in Uebereinstimmung standen.

Ich spreche hier nämlich von der Pectinverbindung, welche ihm 24,6 pC. Bleioxyd und von der Pectinsäureverbindung, welche ihm 49 pC. Bleioxyd gaben, die nach Frémy nach der Formel:

$$C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + Pb\,O \text{ und } C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 2\ Pb\,O$$

zusammengesetzt sind (S. 375). Uebrigens sagt der Verfasser selbst an einer andern Stelle: „Le sel d'après la formule

$$C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 2\ Pb\,O$$

devrait contenir 39,6 d'oxyde de plomb« (S. 386).

Regnault hat auch Silbersalze erhalten, die ihm 36,95 und 36,68 pC. Silberoxyd gegeben haben, welche Zahlen beinahe gar nicht von der Quantität abweichen, die ich in dem obenerwähnten Silbersalz gefunden habe.

Was die Zusammensetzung des Pectins und der Pectinsäure betrifft, welche Mulder und Fromberg erhalten haben, so scheint es, wie schon oben gesagt wurde, mir ganz natürlich den Unterschied zwischen meinen und ihren Resultaten der grofsen Menge anorganischer Bestandtheile zuzuschreiben, welche die von den genannten Chemikern untersuchten Substanzen immer enthielten. Denn wer weifs, in welchem Zustande diese anorganischen Bestandtheile sich darin befinden?

Indem ich mich mit der Bestimmung des Atomgewichts der Pectinsäure beschäftigte und noch nicht wufste, ob ich für dasselbe die Formel:

$$C_{14}\ H_{10}\ O_{13}$$

oder der Zusammensetzung des basischen pectinsauren Bleioxyds nach, die verdoppelte Formel annehmen müfste, erhielt ich eine Substanz, welche mich zu einem ganz entscheidenden Resultate geführt hat.

Als ich mir nämlich die Frage über das Vorkommen der Pectinsäure in den Pflanzen, und die Entstehung der Gallerte aus unreifen Stachelbeeren durch Kochen mit Säuren zu erklären suchte, machte ich die Erfahrung, dafs nicht blofs die unreifen Stachelbeeren und überhaupt die unreifen Früchte, wie es Frémy

gefunden hat, sondern auch die reifen weifsen Rüben und alle möglichen Gallerte enthaltenden Pflanzen dieselbe Erscheinung darbieten, wenn sie mit Säure gekocht werden.

Wenn man die zerriebenen und gut ausgewaschenen weifsen Rüben mit irgend einer Säure kocht, so erhält man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, die mit Alkohol versetzt eine reichliche Gallerte giebt. Ich habe gewöhnlich die weifsen Rüben mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, wodurch ich eine schwach opalisirende Lösung bekam, die mit Alkohol versetzt eine farblose Gallerte gab. Diese wurde mehrere Mal mit Alkohol und zuletzt mit Aether auf die angeführte Weise ausgewaschen und getrocknet. Sie liefs sich nicht pulverisiren, war holzfaserartig und löste sich, selbst nach dem Trocknen bei 120°, in Wasser und in Alkalien auf. Die wässrige Auflösung reagirte schwach sauer, gab mit einem Ueberschufs von Kali oder Kalkwasser einen gallertartigen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd gab keinen Niederschlag, die ganze Flüssigkeit aber wurde nach einiger Zeit dickflüfsig und färbte sich schwach dunkelroth; wenn man dazu ein Paar Tropfen Ammoniak hinzusetzt und die Flüssigkeit erwärmt, so wird sie dunkelbraunroth, bleibt aber, selbst nach einigen Tagen, klar. Chlorkalium giebt in wässriger Mösung keinen Niederschlag; es entsteht aber, wenn die Flüssigkeit vorher mit Ammoniak versetzt war, sogleich eine Gallerte, welche in Ueberschufs von Salzsäure löslich ist. Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd geben auch einen in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Die auf oben erwähnte Weise aus weifsen Rüben dargestellte und bei 120° getrocknete Gallerte lieferte 0,86 Asche.

0,319 gaben 0,163 Wasser und 0,4985 Kohlensäure.

0,296 — 0,148 — — 0,462 —

Wenn man die Asche in Rechnung bringt, so erhält man folgende Zusammensetzung:

	I.		II.
Kohlenstoff	43,02	—	42,92
Wasserstoff	5,72	—	5,59
Sauerstoff	51,26	—	51,49.

Dieselbe Substanz wurde auch aus Aepfeln dargestellt; wobei ich zu bemerken habe, dafs die geriebenen Aepfel blofs ausgepresst und nicht mit Wasser ausgewaschen wurden, sie enthielten ein wenig Pectin, und dadurch fiel der Kohlenstoffgehalt etwas zu grofs aus. Diese Gallerte war schwach roth gefärbt und liefs nach dem Verbrennen 0,8 pC. Asche zurück.

0,283 Substanz gaben 0,139 Wasser und 0,4485 Kohlensäure, was nach dem Abziehen der Asche folgende Zahlen liefert:

Kohlenstoff	43,55
Wasserstoff	5,48
Sauerstoff	50,97.

Um das Atomgewicht dieser Gallerte zu bestimmen, versuchte ich das Silbersalz darzustellen. Zu dem Zweck versetzte ich eine wässrige Auflösung der Gallerte mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch die Auflösung dickflüssig wurde, sich nicht filtriren liefs und selbst nach ein Paar Tagen in demselben Zustande blieb. Nach dem Zusatz von Alkohol erhielt ich einen gallertartigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° einen Stich ins Röthliche bekam, und nach dem Verbrennen ein Mal 23,26, und ein anderes Mal 23,17 pC. Silberoxyd gab. Wenn man das Mittel von beiden Zahlen nimmt, so bekommt man 23,21, woraus man für das Atomgewicht der mit Silberoxyd verbundenen organischen Substanz 4805 berechnet, was ziemlich mit der Zahl 4750 übereinstimmt, welche der Formel:

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{24}$$

entspricht. Wenn man dazu noch ein Atom Wasser hinzurechnet so erhält man

$$C_{28}\ H_{21}\ O_{25},$$

als den Ausdruck der oben gefundenen Zusammensetzung der in Säuren löslichen Gallerte; denn diese Formel giebt:

Kohlenstoff	43,18
Wasserstoff	5,39
Sauerstoff	51,22.

was mit den oben angegebenen Analysen übereinstimmt.

Diese neue Säure, welche in gewissem Zusammenhang mit der Pectinsäure steht, besitzt ganz andere Eigenschaften, als diese; sie ist eine einbasische Säure, ihre Silber- und Bleisalze werden durch die Formel:

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{24} + MO,$$

und sie selbst durch

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{24} + HO$$

ausgedrückt. Man kann diese Gallerte in wasserfreiem Zustande und die Pectinsäure als verschiedene Oxydationsstufen ein- und desselben Radicals betrachten: darum schlage ich vor sie *pectinige Säure* zu nennen.

Pectinigsaures Silberoxyd. Ich habe seine Darstellung und seine Eigenschaften oben beschrieben. Um den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, wurde eine Verbrennung gemacht. Aus 0,449 Grm. dieses Salzes erhielt ich 0,167 Wasser und 0,5535 Kohlensäure, was folgender Zusammensetzung entspricht:

						berechnet
Kohlenstoff	33,62	—	„	—	34,86
Wasserstoff	4,12	—	„	—	4,03
Sauerstoff	39,00	—	„	—	38,57
Silberoxyd	23,26	—	23,17	—	23,40.

Pectinigsaures Bleioxyd. Dieses Salz wurde aus einer wässrigen Auflösung von pectiniger Säure mit Bleizucker gefällt; ein Mal wurde dazu die Säure aus weifsen Rüben und ein anderes Mal die Säure aus Aepfeln gebraucht. Das Salz war in

nassem Zustande gallertartig, aber nicht so dick wie die pectinsauren Salze.

Das Salz von der ersteren Darstellung gab 22,10 pC. Bleioxyd.

Aus 0,479 Substanz wurde 0,1785 Wasser und 0,5935 Kohlensäure erhalten.

Das Salz von der letztern Darstellung gab 22,15 pC. Bleioxyd.

0,349 lieferten 0,136 Wasser und 0,4385 Kohlensäure *).

Aus diesen zwei Analysen erhält man folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		berechnet
Kohlenstoff	33,79	—	34,25	—	34,17
Wasserstoff	4,13	—	4,32	—	4,07
Sauerstoff	39,98	—	39,28	—	39,07
Bleioxyd	22,10	—	22,15	—	22,69.

Ich habe keine anderen Salze untersucht, denn es schien mir genug, die Zusammensetzung der Blei- und Silberverbindung bestimmt zu haben, um daraus das Atomgewicht der pectinigen Säure festzustellen. Dasselbe entscheidet auch ganz unzweifelhaft, dafs die Formel der Pectinsäure

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{26}$$

seyn mufs. Denn diese beiden Substanzen gehören, ohne Zweifel, zu derselben Reihe von Körpern.

Nachdem ich die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Pectinsäure festgestellt habe, will ich zu der Erörterung einer sehr wichtigen und schwierigen Frage übergehen, zu der Frage nämlich, ob die Pectinsäure, als solche, in den Pflanzen vorkommt, oder ob sie erst durch Kochen mit Alkalien aus irgend einer anderen Substanz erzeugt wird?

*) Die beiden Salze wurden bei 120° getrocknet.

Zuerst habe ich weifse Rüben der Untersuchung unterworfen. Dieselben wurden mit Ammoniak gekocht: man erhält dadurch keine Gallerte in Auflösung, woraus zu schliefsen ist, dafs wenn auch Pectinsäure darin ist, dieselbe sich in einer Verbindung befinden mufs; diese kann nur eine Kalkverbindung seyn, da die Asche von weifsen Rüben hauptsächlich aus Kalk besteht.

Um die weifsen Rüben von der Kalkerde zu befreien, und dadurch die Löslichkeit der Pectinsäure in Ammoniak zu vermitteln, kochte ich die weifsen Rüben mit Salzsäure. Wir haben schon gesehen, welche Resultate ich dabei erhalten habe.

Ich konnte daraus mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs die Pectinsäure sich aus pectiniger Säure bildet.

Um aber darüber ganz gewifs zu seyn, mufste ich: erstens, versuchen, ob ich die pectinige Säure durch Kochen mit Kali wirklich in Pectinsäure verwandeln konnte, und zweitens, die (nach dem Kochen mit Salzsäure) zurückgebliebenen weifsen Rüben einer weiteren Untersuchung unterwerfen.

Die mit Alkohol ausgewaschene und ausgepresste pectinige Säure wurde wieder in Wasser aufgelöst, mit verdünnter Kalilauge versetzt und schwach erwärmt; die dadurch erhaltene Flüssigkeit gab mit Salzsäure eine Gallerte, welche alle Eigenschaften der Pectinsäure besafs. Die Verbrennung dieser Gallerte zeigte, dafs dieselbe in der That Pectinsäure war.

Die bei 120° getrocknete Substanz lieferte 0,86 pC. Asche.

0,4455 Grm. Subst. gab. 0,683 Kohlensäure und 0,214 Wasser.

Man erhält aus diesen Zahlen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	42,16
Wasserstoff	5,36
Sauerstoff	52,48.

Die Entscheidung der ersteren Frage hat also die oben ausgesprochene Vermuthung über die Entstehung der Pectinsäure aus pectiniger Säure bestätigt. Ich gehe jetzt zu der Untersu-

chung des nach der Darstellung der pectinigen Säure zurückgebliebenen Marks über.

Die mit Salzsäure gekochten, mit Wasser ausgewaschenen und noch ein Mal auf dieselbe Weise behandelten weifsen Rüben wurden mit verdünntem kaustischem Kali gekocht: ich erhielt dadurch, nach dem Abfiltriren, eine Lösung, welche mit Säuren versetzt eine dicke Gallerte gab, die alle Eigenschaften der Pectinsäure besafs. Ich konnte aber nichts in der Flüssigkeit entdecken, wenn ich die mit Salzsäure ausgekochten weifsen Rüben mit Ammoniak kochte, was gegen die Gegenwart der Pectinsäure in derselben sprach.

Die eben erhaltene Gallerte wurde auf die bekannte Weise behandelt und analysirt. Sie liefs nach dem Trocknen bei 120° 0,52 pC. Asche zurück.

0,264 Grm. Substanz gaben 0,113 Wasser und 0,4 Kohlensäure.

0,308 Grm. gaben 0,137 Wasser und 0,4645 Kohlensäure.

Hieraus erhält man folgende Zusammensetzung:

	I.		II.
Kohlenstoff	41,52	—	41,39
Wasserstoff	4,75	—	4,92
Sauerstoff	53,73	—	53,69.

Die angeführten Zahlen weichen zu viel von der Zusammensetzung der Pectinsäure ab, um diese gallertartige Substanz für Pectinsäure anzunehmen. Sie entsprechen ganz genau der Formel:

$$C_{28}\ H_{19}\ O_{27},$$

welche giebt:

Kohlenstoff	41,68
Wasserstoff	4,71
Sauerstoff	53,61.

Wenn man diese Formel mit der der Pectinsäure vergleicht, so ersieht man, dafs der Unterschied zwischen beiden blofs darin besteht, dafs in der letzteren 1 At. Wasserstoff durch 1 At.

Sauerstoff vertreten worden ist. Diese neue Art von Gallerte löste sich in Kali und in Natron, nicht aber in Ammoniak auf, wodurch sie wesentlich von der Pectinsäure verschieden ist. Sie bildet mit allen Basen gallertartige Niederschläge; wenn man ihre alkalische Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker fällt, so erhält man eine Bleiverbindung, die 37 pC. Bleioxyd giebt. Ich schlage vor, diese neue Gallerte *Ueberpectinsäure* zu nennen.

Nachdem man die weifsen Rüben zuerst mit irgend einer Mineralsäure und nachher mit Kali gekocht hat, bietet die zurückgebliebene Substanz keine Gallerte mehr dar.

Ich glaube, dafs die oben angegebenen Thatsachen hinreichend sind, um das Vorkommen der Pectinsäure in weifsen Rüben zu leugnen. Und obgleich die auf gewöhnliche Weise dargestellte Pectinsäure als ein Körper betrachtet werden kann, welcher theilweise aus pectiniger und Ueberpectinsäure beim Kochen mit Kali entsteht, denn

$$2\,(C_{28}\,H_{20}\,O_{26}) = C_{28}\,H_{21}\,O_{25} + C_{28}\,H_{19}\,O_{27},$$

so ist doch die Gegenwart der beiden letzteren in derselben nicht zu entdecken. Die Pectinsäure löst sich nämlich nicht oder sehr wenig in Wasser auf, was gegen die Gegenwart von pectiniger Säure spricht; sie löst sich leicht in Ammoniak, und diefs gestattet nicht auf die Anwesenheit der Ueberpectinsäure zu schliefsen. Obgleich Alles, was zur Bildung der Pectinsäure nöthig ist, in Pflanzen vorkommt, so ist doch die Pectinsäure selbst darin nicht vorhanden. Einige andere Pflanzen wurden von mir in derselben Hinsicht untersucht, ich erhielt dabei ganz dieselben Resultate; Aepfel, Birnen, rothe und gelbe Rüben lieferten immer pectinige und Ueberpectinsäure.

Diese Thatsachen haben mich auf die Idee geführt, dafs vielleicht die von Frémy durch Kochen unreifer Stachelbeeren mit Säuren erhaltene Gallerte nichts anders als pectinige Säure seyn könne. Um diefs zu entscheiden, kochte ich die unreifen, gut aus-

gewaschenen Stachelbeeren mit verdünnter Salzsäure und erhielt dadurch eine Gallerte, die wirklich ganz dieselbe Zusammensetzung, wie pectinige Säure besitzt.

Die bei 120° getrocknete Substanz lieferte 0,89 pC. Asche.

Aus 0,29 Grm. wurde 0,143 Wasser und 0,851 Kohlensäure erhalten.

0,379 gaben 0,19 Wasser und 0,594 Kohlensäure, oder

	I.		II.
Kohlenstoff	42,85	—	43,18
Wasserstoff	5,53	—	5,63
Sauerstoff	51,62	—	51,19.

Ich mufs hier bemerken, dafs es sehr schwer ist, die pectinige Säure aus unreifen Stachelbeeren rein zu bekommen. Man mufs zu diesem Zweck die gefällte und ausgewaschene Gallerte wieder in Wasser auflösen, einige Zeit kochen, mit Alkohol fällen und dieselbe Operation wenigstens drei Mal wiederholen; dann erst erhält man befriedigende Resultate, wiewohl die pectinige Säure auch in diesem Falle noch ein wenig gefärbt ist. Denn die aus unreifen Stachelbeeren zuerst dargestellte Gallerte enthält sehr viel Farbstoff und vielleicht noch irgend eine andere Substanz, von welchen sie blofs durch wiederholtes Auflösen und Kochen befreit werden kann. Das Uebersehen dieser Bedingungen war wahrscheinlich die Ursache, dafs die pectinige Säure aus Stachelbeeren einer früheren Darstellung eine ganz andere Zusammensetzung besafs. Ich erhielt nämlich dabei zwei mit einander übereinstimmende Resultate:

	I.		II.
Kohlenstoff	44,44	—	44,38
Wasserstoff	5,80	—	5,80
Sauerstoff	49,76	—	49,82.

Diefs beweist auch wie leicht man bei diesen gallertartigen Substanzen sich täuschen kann.

Ich habe oben gesagt, dafs man die weifsen Rüben mit

irgend einer Mineralsäure kochen mufs, um die pectinige Säure daraus darzustellen; es ist aber sogar nicht ein Mal nothwendig, die weifsen Rüben mit Säuren zu kochen, um diese Säure zu erhalten, man braucht blofs die geriebenen und ausgewaschenen weifsen Rüben mit verdünnter Salzsäure einen Tag stehen lassen. In diesem Falle löst sich die Kalkerde nach und nach auf, und wenn man dann die weifsen Rüben auswascht, so geben sie mit destillirtem Wasser gekocht ebenfalls pectinige Säure.

Bei dieser Gelegenheit habe ich eine interessante Beobachtung gemacht, welche noch mehr für die früher gegebene Ansicht spricht. Wenn man nämlich die geriebenen weifsen Rüben mit Salzsäure stehen läfst, so verlieren sie ihre Undurchsichtigkeit und theilweise auch ihr holzfaserartiges Aussehen und werden etwas gallertartig. Wenn man sie jetzt mit Wasser auswascht und mit sehr verdünntem Kalkwasser übergiefst, so erhält man wieder die weifsen Rüben mit ihren früheren Eigenschaften, sie werden wieder undurchsichtig, holzfaserartig, geben keine Gallerte mehr durch Kochen mit Wasser, mit einem Worte die pectinige und Ueberpectinsäure sind wieder mit dem Kalk verbunden worden. Nach wiederholtem Behandeln mit Säure bemerkt man von neuem dieselben Erscheinungen und diefs kann man so oft wiederholen, als man nur will. Diese interessante Thatsache erklärt uns ganz deutlich einerseits, in welchem Zustande sich pectinige Säure, Ueberpectinsäure und Kalk in dem Fruchtmark finden, und anderseits, welche Rolle sie darin spielen: sie sollen die Form der Früchte und ihre Dichtigkeit bedingen.

Diefs beweist auch, dafs die Entstehung der Gallerte aus unreifen Früchten, wenn man dieselben mit Säuren kocht, ganz einfach von der Auflösung des Kalks abhängig ist; die angewandte Säure löst die Kalkerde auf, macht dadurch die pectinige Säure frei und folglich fähig in Wasser gelöst zu werden. Wenn man die unreifen Stachelbeeren mit Kali kocht, so erhält man

auch Pectinsäure, was ebenfalls zu beweisen scheint, dafs die gallertartigen Substanzen selbst in unreifen Früchten vorkommen und nicht erst durch die Einwirkung einer Säure gebildet werden.

Wenn man die Zusammensetzung der pectinigen Säure mit der des Pectins vergleicht, so ersieht man, dafs der Unterschied zwischen beiden nicht grofs und vielleicht blofs zufällig ist; und ich war lange im Zweifel, ob ich die erstere ganz einfach für Pectin annehmen, oder als eine von dem Pectin verschiedene Substanz betrachten sollte. Doch schien mir zuletzt ihre Eigenschaft, mit Basen, besonders mit Kalk und Baryt, unlösliche und mit Silber- und Bleioxyd constante Verbindungen zu bilden, ganz entscheidend für die Existenz der pectinigen Säure zu sprechen. Da aber das Atomgewicht des Pectins, ohne Zweifel, im innigsten Zusammenhang mit dem der pectinigen und Pectinsäure steht, so können wir für dasselbe die oben angegebene Formel:

$$C_{28}\ H_{21}\ O_{24}$$

als richtig annehmen, welche genau dem gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entspricht. Und wenn selbst die Zusammensetzung des Pectins als identisch mit der der pectinigen Säure betrachtet werden mufs, so ist dennoch die letztere Benennung wegen der verschiedenen Eigenschaften dieser zwei Substanzen in der Wissenschaft beizubehalten; oder man mufs das Pectin für nichts anders, als für die unreine pectinige Säure, oder besser die pectinige Säure, um die alte Benennung nicht aufgeben zu müssen, für reines Pectin erklären. Uebrigens ist die Sache von keiner grofsen Wichtigkeit für die Chemie.

Die gallertartigen Substanzen haben für uns viel mehr Interesse in physiologischer Hinsicht, in Beziehung nämlich auf die Rolle, welche ihre Anwesenheit in den Früchten spielt. Zu zeigen, von welcher Art diese sey, dazu hoffe ich durch die Untersuchung der Einwirkung der Säuren auf Pectin, pectinige und Pectinsäure zu gelangen.

Ich komme darauf zurück, wenn ich die Metapectinsäure abgehandelt haben werde.

Metapectinsäure.

Unter diesem Namen hat Frémy eine Säure beschrieben, welche er durch Kochen der Pectinsäure mit einem kleinen Ueberschufs von Kali oder mit Säuren bekommen hatte. In seiner Abhandlung darüber sagt er, dafs diese Säure dieselbe Zusammensetzung habe, wie die Pectinsäure, indem sie von der ersteren blofs durch ihre Sättigungscapacität verschieden sey, er betrachtet sie nämlich als eine fünfbasische Säure.

Diese, besonders was die Sättigungscapacität betrifft, nur sehr unvollkommen durch die Analyse bewiesenen Angaben, ebenso wie die Eigenschaften der Metapectinsäure, welche Frémy derselben zuschreibt, sind ziemlich von denen verschieden, welche ich beobachtet habe.

Es ist in der That richtig dafs, wenn man eine Auflösung von Pectinsäure mit einem geringen Ueberschufs von Kali kocht, dieselbe nach einiger Zeit ihre Eigenschaft verliert, mit Säuren gallertartig gefällt zu werden. Es verhalten sich jedoch nicht alle Säuren gleich gegen die durch Kochen mit Kali erhaltene Lösung: bei Zusatz der Essigsäure bleibt die Flüssigkeit unverändert, wenn man selbst einen grofsen Ueberschufs davon genommen hat, auch dann, wenn man diese Flüssigkeit Wochen lang stehen läfst; Salzsäure und Salpetersäure aber geben nach kurzer Zeit eine Trübung und zuletzt einen flockigen Niederschlag. Wenn man sogleich nach dem Versetzen mit einer der beiden letztgenannten Säuren Chlorcalcium oder Chlorbarium hinzusetzt, so erhält man immer nach einigen Minuten einen flockigen, durchsichtigen Niederschlag. Die mit Essig- oder Schwefelsäure neutralisirte alkalische Lösung von Metapectinsäure, mit Alkohol versetzt, giebt auch eine Gallerte. Bleizucker giebt in der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit einen gallertartigen Niederschlag, der seinen physikalischen Ei-

genschaften nach, sehr viel Aehnlichkeit mit basischem pectinsaurem Bleioxyd hat. Frémy hat auch eine Bleiverbindung dargestellt; da er aber keine Eigenschaften davon angegeben hat, so kann ich hier mein Salz mit dem seinigen nicht vergleichen.

Den Grund dieser von Frémy's Versuchen abweichenden Resultate glaubte ich darin zu finden, dafs vielleicht die Pectinsäure nicht lange genug gekocht, oder ihr nicht hinreichend Kali zugesetzt worden sey: das eine, wie das andere wurde oft wiederholt; dessen ungeachtet zeigte die Metapectinsäure dieselben Eigenschaften, selbst wenn man sie drei bis vier Tage und zwar mit einem grofsen Ueberschufs von Kali kochte.

Ich habe eine Bleiverbindung aus der mit Essigsäure gesättigten Flüssigkeit dargestellt und analysirt; nach dem Trocknen derselben bei 120° erhielt ich folgende Resultate.

Das Bleioxyd, nach der Methode von Berzelius bestimmt, betrug 35,82 pC..

0,558 Grm. Salz gaben 0,159 Wasser und 0,552 Kohlensäure.

Woraus sich folgende Zusammensetzung ergiebt:

Kohlenstoff	27,08
Wasserstoff	3,16
Sauerstoff	33,94
Bleioxyd	35,82.

Diese Zusammensetzung aber entspricht sehr genau der Formel:

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{26} + 2\ PbO,$$

welche auch der Ausdruck des pectinsauren Bleioxyds ist; denn dieselbe giebt:

Kohlenstoff	27,13
Wasserstoff	3,23
Sauerstoff	33,51
Bleioxyd	36,03.

Es war sehr interessant, zu untersuchen, ob die Metapectinsäure nach der Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasser-

stoff in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Zu dem Zweck liefs ich einen Strom Schwefelwasserstoff durch das Wasser gehen, in welchem metapectinsaures Bleioxyd suspendirt wurde; ich erhielt dadurch eine schwarze Auflösung, die den ganzen Tag ohne Veränderung blieb, sie liefs sich nicht, selbst nach dem Kochen, durch Filtration von dem Schwefelblei befreien. Auch das Hinzusetzen von Alkohol nützt nichts, die Flüssigkeit geht immer schwarz durch's Filter. Nach ein paar Stunden erstarrt die alkoholische Flüssigkeit zu einer Gallerte.

Man ersieht aus dem Vorhergehenden, dafs wenn man auch diese modificirte Pectinsäure mit Frémy Metapectinsäure nennen will, man doch einen ganz anderen Begriff damit verbinden mufs. Die Metapectinsäure ist keine fünfbasische Säure, sie zerfliefst nicht an der Luft, bildet keine lösliche Salze mit Kalk und mit Baryt. Sie wird durch Essigsäure gar nicht und Mineralsäure nur nach einiger Zeit und zwar nicht gallertartig gefällt; sie verliert jedoch nicht ganz ihre gallertartige Eigenschaft wie die durch Alkohol und Bleizucker erhaltenen Niederschläge deutlich zeigen.

Was die Einwirkung der Säuren auf die Pectinsäure betrifft, so haben meine Versuche zu noch mehr abweichenden Resultaten geführt.

Frémy sagt, dafs wenn man die Pectinsäure ein paar Stunden mit irgend einer verdünnten Säure kocht, sie sich ganz, als Metapectinsäure auflöst; er stellte mit derselben eine Bleiverbindung dar.

Ich konnte nie in so kurzer Zeit die ganze Quantität (wenn dieselbe auch sehr gering war) der auf die oben erwähnte Weise dargestellten Pectinsäure durch Kochen mit Säuren auflösen und wenn diefs auch nach sehr langem Kochen geschah, so hatte ich dabei immer andere Zersetzungsproducte erhalten, als die sind, welche Frémy angiebt: eine der oben beschriebenen Metapectinsäure gleiche Säure war nicht da. Wenn man die

aus weifsen Rüben dargestellte Pectinsäure (dieselbe mag getrocknet oder nicht getrocknet seyn) mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure in einem Kolben kocht, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald schwach roth, sie reducirt dann Kupfer- und Silberoxyd; es entwickelt sich (wenn man Schwefelsäure anwendet) in geringer Menge Ameisensäure, welche mit dem überdestillirten Wasser gesammelt und Kohlensäure, welche mit Kalkwasser nachgewiesen werden kann. Dieselben Erscheinungen dauern während des ganzen Versuchs fort. Die Auflösung wird nach und nach immer röther und riecht zuletzt nach Caramel. Wenn man aber die Auflösung von Zeit zu Zeit mit Wasser verdünnt, so bleibt sie beinahe farblos. Es ist schwer, den Punkt zu erreichen, wo sich die ganze Quantität der in der Flüssigkeit suspendirten, fein zertheilten Pectinsäure aufgelöst hat: man erhält dabei beinahe immer eine schwarze Substanz, die auf dem Filter zurückbleibt und die zum Theil aus Pectinsäure besteht, wenn dieselbe nicht lange genug gekocht wurde, zum Theil aber ein später entstandenes Zersetzungsproduct ist, wenn die angewandte Mineralsäure durch Verdampfen concentrirter wird. Diese schwarze Substanz löst sich nicht in Wasser und in Säuren, mit grofser Leichtigkeit aber in Alkalien auf, woraus sie wieder durch Säuren in braunen Flocken gefällt wird. Die abfiltrirte Auflösung wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt, im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft und mit Alkohol versetzt. Dadurch entstand ein reichlicher Niederschlag, der in Wasser ziemlich löslich war. Was in Alkohol gelöst blieb, wurde wieder im Wasserbade abgedampft: der Rückstand bestand aus Zucker, der zum gröfsten Theil schon in Caramel verwandelt war, wovon ich mich theilweise durch den Geruch und durch den Geschmack überzeugte. Was den Zucker betrifft, so wurde er durch die Krystallform der Verbindung mit Chlornatrium, durch die Reaction mit Kupfervitriol und Kali und durch eine schwache Gährung nachgewiesen.

Aufserdem habe ich sehr oft beim Kochen der Pectinsäure mit Schwefelsäure einen eigenthümlichen Geruch wahrgenommen, welcher an Benzoylwasserstoff erinnerte. (?)

Die Gegenwart von Zucker in der Flüssigkeit erklärt die Entstehung der schwarzen Substanz, welche alle Eigenschaften von sogenannter Huminsäure besitzt.

Was die Säure betrifft, welche mit Baryt die in Wasser lösliche Verbindung gab, so kann dieselbe zum Theil Ameisensäure seyn, auf welche man aus der Reduction des Silberoxyds selbst in der Kälte schliefsen darf; zum Theil besteht sie aus einer anderen Säure, welche sehr viel Aehnlichkeit mit Aepfelsäure hat. Ich war nicht im Stande, für dieses Mal die Barytverbindung näher zu untersuchen, um so mehr da mein Hauptzweck war, zu beweisen, dafs Kali und Säuren ganz verschieden auf die Pectinsäure einwirken. Ich werde übrigens später gewifs diesen interessanten Gegenstand genauer studiren.

Wenn man Pectinsäure mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure kocht, so finden dieselben Erscheinungen statt, mit dem Unterschiede, dafs die Zersetzung der Pectinsäure viel schneller vor sich geht.

Es wird gewöhnlich angegeben, dafs beim Kochen der Pectinsäure mit concentrirter Salpetersäure Schleimsäure gebildet werde. Ich konnte aber nie die letztere auf diese Weise erhalten. Die Unrichtigkeit dieser Angabe hängt gewifs von der Verwechselung der Pectinsäure mit dem Pectin her, welches wirklich, mit Salpetersäure in der Hitze behandelt, Schleimsäure zu geben scheint.

Woher kommt es aber, dafs Frémy, der sonst durch die Genauigkeit und durch den Scharfsinn, mit welchem er stets seine Arbeiten behandelt, bekannt ist, bei der Untersuchung der Einwirkung des Kalis und der Säuren auf Pectinsäure zu einem so unrichtigen Resultate gelangt ist?

Ich erkläre mir diefs auf folgende Weise:

Frémy hat alle seine Versuche mit Pectinsäure ausgeführt, welche er aus Pectin darstellte. Auf diese Weise arbeitete er jedoch mit einer Säure, welche in ihrem Verhalten gegen Kali und Säuren verschiedene Eigenschaften von der zeigt, welche man aus weifsen Rüben erhält. Der Uebergang des Pectins in Pectinsäure und in Metapectinsäure vermittelst Kali geht mit solcher Leichtigkeit vor sich, dafs man kaum die Pectinlösung zu erwärmen braucht; denn dieselbe giebt mit einem kleinen Ueberschufs von Kali schon nach sehr kurzem Kochen mit Säuren keine Gallerte mehr, ja diese Reaction tritt sogar nicht mehr ein, wenn man zu einer kochenden vom Feuer weggenommenen Pectinlösung Kali setzt.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch folgende Erscheinung erwähnen. Wir haben oben gesehen, dafs wenn man zu einer Pectinlösung ein Paar Tropfen Kali setzt, nachher Säuren eine Gallerte daraus fällen, oder, wie man gewöhnlich sagt, dafs Pectin sich in Pectinsäure verwandelt. Die pectinige Säure verhält sich ebenso. Ist es aber wirklich so? Geht Pectin und pectinige Säure in der That mit solcher Leichtigkeit in der Kälte in Pectinsäure über? Ich glaube es nicht. Zu einer Auflösung der reinen pectinigen Säure wurde ein wenig Kali gesetzt und daraus eine Gallerte mit Salzsäure gefällt; diese zuerst ein paar Mal mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol ausgewaschen. Auf diese Weise dargestellte und bei 120° getrocknete Gallerte löste sich ziemlich leicht in kaltem Wasser auf, woraus sie mit Säuren nicht gefällt wurde und gab mit neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Verbindung, die blofs 23,2 pC. Bleioxyd enthielt. Diese Eigenschaften, welche wesentlich die pectinige Säure von der Pectinsäure unterscheiden, zeigen, dafs die erstere durch die Einwirkung des Kalis in der Kälte eigentlich unverändert bleibt.

Mit derselben Leichtigkeit wie das Pectin geht auch die aus Pectin dargestellte Pectinsäure beim Kochen mit Kali in

Metapectinsäure über. Sie wird auch aufserordentlich leicht durch Kochen mit Mineralsäuren in Zucker und in eine Säure verwandelt, welche mit Baryt eine lösliche Verbindung giebt. Jetzt ist es begreiflich, warum Frémy sagt, dafs die Pectinsäure schnell in Metapectinsäure verwandelt wird. Die lösliche Barytverbindung erklärt auch, warum seine Metapectinsäure löslich in Alkohol und zerfliefslich an der Luft ist u. s. w.

Was das Verhalten des Pectins gegen Säuren betrifft, so mufs ich noch Folgendes hinzufügen. Eine Lösung des Pectins in Wasser mit einer geringen Menge Salzsäure gekocht, färbt sich in kurzer Zeit rosenroth; sie wird dann nicht mehr mit Alkohol gefällt, oder giebt blofs einen geringen, flockigen Niederschlag nach dem Stehen, wenn sie nicht lang genug gekocht wurde; die Auflösung enthält Zucker.

Schwefelsäure färbt beim Kochen ebenfalls bald die Pectinlösung rosenroth, aber nicht so schön, wie Salzsäure; die Entstehung des Zuckers findet in diesem Falle nach sehr kurzer Zeit statt, selbst wenn die mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung nur kurze Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Nach dem Abscheiden der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, wurde auch ein lösliches Barytsalz erhalten.

Salpetersäure wirkt ganz anders auf eine Pectinlösung. Die letztere wird bei ihrer Einwirkung nie gefärbt; man erhält bald ein weifses, leicht zu Boden fallendes Pulver, welches, seinen physikalischen Eigenschaften nach, Schleimsäure zu seyn scheint. In der Flüssigkeit findet man keine Spur Zucker.

Ich brauche kaum hinzuzufügen, dafs die pectinge Säure sich gegen Kali und gegen Säuren ganz dem Pectin ähnlich verhält.

Ohne hier die Zersetzungsproducte der Pectinsäure und des Pectins aus ihrer chemischen Formel erklären zu wollen, will ich blofs die Aufmerksamkeit der Chemiker und besonders der Physiologen, auf die Zuckerbildung aus den gallertartigen Substanzen lenken.

Man hat bald nach der Entdeckung des Pectins und der Pectinsäure von Braconnot vermuthet, dafs diese Substanzen in Zucker sich verwandeln könnten. Ihre von Kohlehydraten verschiedene Zusammensetzung aber und die Versuche von Frémy, hatten die Möglichkeit dieser Verwandlung vollkommen in Zweifel gesetzt, wiewohl letztere darüber keine Aufklärung geben, welchen Zweck das Pectin in den Pflanzen erfülle.

Ich habe oben bei der pectinigen Säure gezeigt, dafs dieselbe in ihrer Verbindung mit Kalk einen gewissen Grad der Dichtigkeit der Früchte, ihre Form, bedingt.

Eine andere eben so wichtige Bedeutung der Gallerte in den Früchten, nämlich die Zuckerbildung, wird durch die Art der Einwirkung der Säuren auf verschiedene Arten von Gallerte sehr wahrscheinlich gemacht.

Um aber die Zuckerbildung aus dem Pectin in den Pflanzen selbst aufser allen Zweifel zu setzen, will ich noch folgende Thatsachen anführen. Man findet in den meisten Früchten, Wurzeln, Beeren u. s. w. kein Amylum, weder vor noch nach dem Reifen; woraus sollte nun der Zucker in denselben gebildet werden? Das Pectin des Saftes der Aepfel, Birnen u. s. w., vermindert sich und verschwindet beinahe ganz bei dem längeren Aufbewahren derselben *). Braconnot hat gezeigt, dafs der Zuckergehalt dabei bedeutend vergröfsert wird.

Von der Verwandlung des Pectins in Zellgewebe kann dabei keine Rede seyn, denn das Pectin selbst kann in gewisser Hinsicht als ein Körper betrachtet werden, der aus Zellgewebe entstanden ist, worin es in der Form von pectiniger Säure präexistirte.

Aber nicht blofs das Pectin allein ist zur Bildung des Zuckers

---

*) Aus dem Safte von hundert Birnen, die im Herbste sehr viel Pectin enthielten, wurde von mir am Ende des Winters blofs 0,5 Grm. Pectin erhalten.

bestimmt, die pectinige Säure erleidet, aller Wahrscheinlichkeit nach, dieselbe Verwandlung in mehreren Wurzeln, wie z. B. in den gelben Rüben, welche sehr viel Zucker enthalten, in deren Saft aber kein Pectin sich befindet.

Ich habe oben gezeigt, dafs bei der Einwirkung der Mineralsäuren auf Gallerte neben Zucker, noch eine Säure gebildet werde, welche mit Baryt eine lösliche Verbindung giebt. Was die Natur dieser Säure betrifft, so will ich kurz meine Ansichten darüber, die freilich erst genauer bewiesen werden müssen und vielleicht jetzt nur eine Vermuthung seyn dürften, mittheilen. Das Vorkommen der Aepfelsäure in den meisten reifen Früchten, das Verschwinden des Pectins in denselben unter Zuckerbildung, ferner die Identität der physikalischen Eigenschaften der oben beschriebenen Säure mit Aepfelsäure, könnten wohl einigermafsen den Schlufs begründen, dafs auch die in den Früchten vorkommende Aepfelsäure zum Theil neben Zucker ein Zersetzungsproduct der Gallerte sey.

Zusammensetzung des Fruchtmarks.

Um zu wissen, ob das Mark von den oben gebrauchten Früchten in gewissem Zusammenhang mit den gallertartigen Substanzen stehe, habe ich weifse Rüben *) und Aepfel einer Untersuchung in dieser Richtung unterworfen.

Die Aepfel wurden gerieben, mit Wasser so lange ausgewaschen, bis sie geschmack- und geruchlos geworden waren, dann ein paar Mal mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 115° erhielt ich 1,78 pC. Asche.

0,2173 Grm. Substanz gaben 0,1215 Grm. Wasser und 0,3595 Kohlensäure.

Eine andere Portion von Aepfeln wurde zuerst mit ver-

*) Die in gewisser Hinsicht auch die Rolle von Früchten spielen.

dünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Sie lieferten 0,56 pC. Asche.

0,232 Grm. gaben 0,131 Wasser und 0,389 Kohlensäure. Woraus man folgende Zusammensetzung erhält:

	I.		II.
Kohlenstoff	45,89	—	45,92
Wasserstoff	6,27	—	6,28
Sauerstoff	47,84	—	47,80.

Es war interessant zu untersuchen, welchen Einflufs auf die Zusammensetzung des Aepfelmarks das Kochen mit Kali, oder was dasselbe ist, die Abscheidung von gallertartigen Substanzen durch Kali haben würde.

Zu diesem Zweck wurden die Aepfel mit Kali gekocht und ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und zuletzt mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Sie liefsen nach dem Verbrennen eine beinahe unwägbare Menge Asche zurück (0,15 pC.).

Aus 0,232 Grm. Substanz wurde 0,133 Wasser und 0,391 Kohlensäure erhalten, oder:

Kohlenstoff	45,94
Wasserstoff	6,25
Sauerstoff	47,83

Man ersieht daraus, dafs die Quantität der pectinigen und Metapectinsäure sehr gering seyn mufs, denn obgleich ihre Zusammensetzung ziemlich verschieden von der des Marks ist, so hat doch das Wegnehmen des ersteren keinen bemerkbaren Einflufs auf die Zusammensetzung des letzteren.

Die weifsen Rüben wurden blofs einem einzigen Versuche unterworfen, der entschieden hat, dafs ihre Zusammensetzung ganz dieselbe wie die der Aepfel ist.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Kohlenstoff	45,97
Wasserstoff	6,13
Sauerstoff	47,90

Alle vier oben angestellten Analysen haben Zahlen gegeben, welche ziemlich genau mit der Formel C_{28} H_{22} O_{22} übereinstimmen; dieselbe verlangt:

Kohlenstoff	45,90
Wasserstoff	6,01
Sauerstoff	48,09.

Wenn wir jetzt alle in dieser Abhandlung untersuchten Substanzen zusammenstellen, so erhalten wir daraus eine sehr interessante Reihe von Körpern, welche im innigsten Zusammenhang mit einander stehen:

Fruchtmark	$= C_{28}$ H_{22} O_{22}
Pectin	$= C_{28}$ H_{21} O_{24}
Pectinige Säure	$= C_{28}$ H_{21} O_{25}
Pectinsäure	$= C_{28}$ H_{20} O_{26}
Ueberpectinsäure	$= C_{28}$ H_{19} O_{27}.

Ueber das Vorkommen von Xanthicoxyd im Guano; von *Magnus*.

(Bericht über die Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse der Berliner Akademie vom 15. April.)

Hr. Prof. Magnus theilte mit, dafs Hr. Unger in seinem Laboratorium das von Marcet sogenannte *Xanthicoxyd* im *Guano* aufgefunden habe. Dieser, für Physiologen und Chemiker so interessante Körper ist bis jetzt nur zwei Mal, als krankhafte Secretion, nämlich als Harnstein vorgekommen. Die ausführ-

lichste Untersuchung desselben verdankt man Liebig und Wöhler bei Gelegenheit ihrer Arbeit über die Natur der Harnsäure. Sie haben ihm die Namen *Harnige Säure, Xanthin* gegeben, hatten indefs nur eine aufserordentlich geringe Quantität eines Steins, von dem Strohmeyer schon einen Theil zur Untersuchung benutzt hatte.

Man erhält das *Xanthicoxyd* aus dem *Guano*, indem man diesen mit Chlorwasserstoffsäure auszieht und die Auflösung mit einem Alkali fällt. Aus dem erhaltenen Niederschlage zieht dann kaustisches Kali eine kleine Menge desselben aus, die jedoch nicht immer gleich ist. Aus der Auflösung in Kali wird das Xanthicoxyd entweder durch einen Strom von Kohlensäure gefällt, oder durch Zusatz von Salmiak getrennt, wodurch es sich in dem Mafse ausscheidet, als das Ammoniak verdunstet. Der so erhaltene gelbliche, pulverförmige Körper hat alle Eigenschaften, welche Liebig und Wöhler von dem Xanthicoxyd angeben, nur weicht er darin ab, dafs er in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, wie diefs auch schon aus der Art seiner Darstellung hervorgeht. Aber Hr. Unger hat gefunden, dafs das Xanthicoxyd nicht nur mit Chlorwasserstoffsäure, sondern auch mit verschiedenen anderen Säuren, in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindungen eingeht, deren Beschreibung derselbe nächstens ausführlicher bekannt machen wird.

So liefert der durch seine Entstehung so merkwürdige Guano, der eben so erspriefslich für den europäischen Ackerbau zu werden verspricht, wie er diefs schon lange für gewisse Gegenden von Süd-Amerika ist, auch für die Wissenschaft eine interessante Ausbeute.

Die geringe Menge, in welcher das Xanthicoxyd sich im Guano findet, läfst die Annahme nicht zu, dafs es durch allmälige Zersetzung entstanden sey; wenn es daher noch eines Beweises dafür bedürfte, dafs, wie Alex. v. Humboldt gezeigt hat, der Guano aus den Excrementen von Thieren besteht, so würde ein

solcher in dem Vorkommen dieses, sonst nur als krankhafte Secretion des thierischen Organismus bekannten Körpers zu finden seyn. Die Ungleichheit, mit welcher er im Guano vertheilt ist, macht es sehr wahrscheinlich, dafs er ebenfalls als krankhaftes Product mit den Excrementen der Vögel abgegangen sey, wenn man nicht annehmen will, dafs er der normale Unrath bestimmter Thiere ist. Dann aber wäre es von grofsem Interesse, diese vielleicht noch jetzt lebenden Thiergattungen kennen zu lernen.

Ueber die von *Berthier* vorgeschlagene Anwendung der schwefligen Säure in der chemischen Analyse;

von Dr. *Heinrich Böttinger.*

In seiner Abhandlung »über die analytische Anwendung der schwefligen Säure oder schwefligsauren Alkalien« *) hat Berthier eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche für die chemische Analyse von grofser Wichtigkeit zu seyn schienen, sofern nämlich dieser ausgezeichnete Analytiker in dem Verhalten der schwefligen Säure und des schwefligsauren Ammoniaks ein treffliches Mittel zu erkennen glaubte zur Trennung mehrerer Metalle, unter denen sich gerade solche befinden, wie z. B. Zinn und Antimon, zu deren quantitativer Scheidung ein einfacher und sicherer Weg sehr erwünscht gewesen wäre.

Berthier hat die von ihm vorgeschlagenen Trennungsmethoden nicht selbst quantitativ geprüft, er theilt wenigstens in der oben angeführten Abhandlung keine quantitativ ausgeführten Versuche mit; er schliefst aus dem Verhalten der einzelnen Oxyde gegen schweflige Säure oder schwefligsaure Alkalien auf die

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. III. Ser. T. VII p. 74 und diese Annal. Bd. XLVI p. 182.

Anwendbarkeit der Letztern als quantitatives Scheidungsmittel und deutet nur den Weg an, wie die Scheidung vorzunehmen sey.

Bei in dem Laboratorium zu Giefsen angestellten Versuchen zeigte es sich, dafs die Ausführung mehrerer der neuen Trennungsmethoden mit Schwierigkeiten verknüpft sey, deren Beseitigung eine genaue und sorgfältige Prüfung der Angaben Berthier's wünschenswerth machten. Ich habe diese auf Veranlassung des Hrn. Dr. Will unternommen und nehme hier, indem ich meine Resultate mittheile, Gelegenheit, demselben für seinen freundlichen Rath und Beistand, womit er mich unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, stimmen meine Resultate nicht durchgehends mit den Berthier'schen Angaben überein.

Verhalten der Thonerde. Die Angaben von Berthier fand ich vollkommen bestätigt.

Lösungen von Thonerde in Mineralsäuren, werden von schwefliger Säure weder in der Kälte noch beim Kochen getrübt. Ammoniak fällt aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung in der Kälte die Thonerde nur theilweise; das mit Salzsäure bis zur Entfernung der schwefligen Säure gekochte Filtrat wird dagegen von Ammoniak reichlich gefällt.

Freie schweflige Säure enthaltendes schwefligsaures Ammoniak trübt Thonerdelösungen in der Kälte nicht; beim Kochen scheidet sich aber die Thonerde vollständig aus. Schwefligsaures Ammoniak, ohne freie Säure, fällt Thonerdelösungen schon in der Kälte.

Feuchtes Thonerdehydrat löst sich leicht in schwefliger Säure; beim Erhitzen fällt die Thonerde wieder nieder.

Bleibt der durch schweflige Säure oder schwefligsaures Ammoniak entstandene Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit an der Luft stehen, so löst sich ein Theil als schwefelsaure Thonerde wieder auf. Bei sorgfältigem Luftabschlufs wird jedoch keine Thonerde von der überstehenden Flüssigkeit aufgenommen.

Ueber die Verbindungen der Thonerde mit schwefliger Säure besitzen wir Analysen von Gougginsperg *), welche vor Kurzem Muspratt **) bestätigt hat; ferner von Fourcroy und Vauquelin ***).

Eine Lösung von Thonerde in schwefliger Säure läfst beim Erhitzen bis 74° ein Salz fallen, welches nach der Formel:

$$SO_2, Al_2 O_3, 4 HO$$

zusammengesetzt ist. (Gougginsperg.) Die durch längeres Kochen von Thonerdesalzen mit schwefligsaurem Ammoniak erhaltenen Niederschläge sind, nach Berthier, reines Hydrat; es ist mir indefs selbst durch sehr langes Sieden nicht gelungen, dieselben frei von schwefliger Säure zu erhalten.

Verhalten der Beryllerde. Die Beryllerde, welche zu den nachstehenden Versuchen diente, ist von mir selbst aus Beryll dargestellt worden; sie wurde von der Thonerde mittelst kohlensauren Ammoniaks geschieden und durch Kobaltlösung vor dem Löthrohr geprüft.

Das Hydrat ist in schwefliger Säure ziemlich leicht löslich; die Lösung wird auch durch längeres Sieden nicht gefällt.

Eine Lösung von Beryllerde in schwefliger Säure oder Salzsäure wird von schwefligsaurem Ammoniak bei längerem Kochen theilweise gefällt, in Form einer weifsen, käsigen Masse, die sich netzförmig an das Gefäfs anhängt. Vor dem Löthrohr mit Kobaltlösung behandelt, wurde dieser Niederschlag grau gefärbt. Bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit, löst sich der Niederschlag selbst bei völligem Abschlufs der Luft, wieder auf, kommt aber beim Kochen auf's Neue zum Vorschein.

Trennung der Thonerde von der Beryllerde. Berthier schlägt zur Trennung dieser Erden zwei Wege vor. Er erhitzt

---

*) Diese Annal. Bd. XLV S. 132.
**) Ibid. Bd L. S. 277.
***) Gmelin's Handbuch, 4te Aufl. Bd. II S. 298.

die Auflösung derselben mit schwefligsaurem Ammoniak zum Sieden, um die Thonerde zu fällen, und schlägt alsdann aus dem Filtrat die Beryllerde mit Ammoniak nieder. Wie ich oben angeführt habe, wird die Beryllerde beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak gleichfalls theilweise gefällt, obwohl sie sich nach einiger Zeit wieder auflöst; würde man daher den Niederschlag sogleich abfiltriren und ihn als Thonerde bestimmen, so würde man auch einen Theil der Beryllerde mit derselben wägen. Um diesem Fehler zu begegnen, liefs ich die Flüssigkeit mit dem Niederschlag, wohl verschlossen, 24 Stunden lang in Berührung, um die Beryllerde wieder in Lösung zu bringen, was bei der reinen Erde schon in wenigen Stunden geschieht. Der Niederschlag wurde alsdann abfiltrirt und nach dem Auswaschen und Trocknen stark und anhaltend geglüht und als Thonerde gewogen. Aus dem Filtrat wurde durch Kochen mit Salzsäure die schweflige Säure entfernt und alsdann die Beryllerde mit Ammoniak niedergeschlagen.

Die Resultate zweier in dieser Weise ausgeführten Versuche sind die folgenden:

					in 100 Theilen
	I.	Thonerde	0,5876	—	81,396
		Beryllerde	0,1343	—	18,604
			0,7219	—	100,000
gaben:					
		Thonerde	0,6436	—	89,153
		Beryllerde	0,0745	—	10,320
			0,7181	—	99,473.

Der geglühte Thonerdeniederschlag war frei von Schwefelsäure.

	II.	Thonerde	0,3375	—	83,21
		Beryllerde	0,0681	—	16,79
			0,4056	—	100,00
gaben:					
		Thonerde	0,4010	—	98,86
		Beryllerde	0,0185	—	4,56
			0,4195	—	103,42.

Die Thonerde enthielt bei diesem Versuche noch etwas Schwefelsäure, woraus sich der erhaltene Ueberschufs erklärt. Sie hält den letzten Antheil von Schwefelsäure sehr hartnäckig zurück, so dafs sie bei mehreren Versuchen selbst nach anhaltendem heftigem Glühen nicht völlig frei davon war.

In beiden Fällen wurde die geglühte Thonerde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs versetzt und digerirt und durch Kochen des Filtrats die Gegenwart der Beryllerde nachgewiesen.

Das andere von Berthier angegebene Verfahren, welches H. Rose in seine analytische Chemie*) aufgenommen hat, besteht darin, die feuchten Hydrate in schwefliger Säure zu lösen, durch Kochen der Lösung die Thonerde zu fällen und aus dem Filtrat die Beryllerde mit Ammoniak abzuscheiden.

Ich habe bei meinen Versuchen ganz in der Weise verfahren, wie es Rose angiebt. Die in Salzsäure gelösten Erden wurden mit Ammoniak niedergeschlagen, die gefällten Hydrate mit heifsem Wasser wiederholt ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Einleiten von schwefligsaurem Gas gelöst. Um eine Beimischung von Schwefelsäure zu verhüten, wurde das schwefligsaure Gas gewaschen und die Lösungen immer möglichst vor Luftzutritt geschützt.

Meine Resultate sind:

I.	0,2883 Thonerde	—	79,335
	0,0751 Beryllerde	—	20,665
	0,3634		100,000.

gaben

0,3150 Thonerde und	86,68
0,0510 Beryllerde	14,03
0,3660	100,71.

*) 4. Aufl. pag. 55.

II.	0,3359	Thonerde und	78,08
	0,0943	Beryllerde	21,92
	0,4302		100,00.

gaben:

0,3947	Thonerde	91,74
0,0405	Beryllerde	9,41
0,4352		101,15.

Der Thonerdeniederschlag wurde bei beiden Versuchen nach dem Glühen wieder in Salzsäure gelöst, ein Theil dieser Lösung mit Chlorbarium versetzt, wobei in beiden Fällen eine geringe Trübung von schwefelsaurem Baryt erhalten wurde, wodurch der bei beiden Versuchen erhaltene geringe Ueberschufs erklärt wird. Ein anderer Theil der salzsauren Lösung wurde, wie oben, zur Nachweisung der Beryllerde mit kohlensaurem Ammoniak verwendet.

Aus diesen Versuchen ersieht man, das die Trennung der Thonerde von der Beryllerde mittelst schwefliger Säure nur theilweise gelingt, obwohl das Verhalten der einzelnen Erden gegen diese Säure ein günstigeres Resultat erwarten liefs. Es scheint, dafs die Beryllerde, wenn sie aus ihrer Lösung zugleich mit Thonerde durch Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak gefällt wurde, von dieser letzteren Erde gleichsam verhindert wird, auch bei längerer Digestion wieder in Auflösung zu gehen, und dafs die Beryllerde beim Erhitzen der schwefligsauren Lösung von der Thonerde niedergerissen wird, wie es der Fall bei dem sogleich anzuführenden Chromoxyd ist. Die Scheidung beider Erden mittelst kohlensaurem Ammoniak ist daher der durch schweflige Säure jedenfalls vorzuziehen, da die Beryllerde durch kohlensaures Ammoniak in der Thonerde noch nachweisbar ist, die man durch schweflige Säure von ersterer geschieden hat.

Verhalten des Chromoxyds. Meine Beobachtungen stimmen bei diesem Oxyde mit denen von Berthier überein. Chromoxydhydrat ist in schwefliger Säure löslich; die Lösung läfst

beim längeren Sieden einen grünlichen Niederschlag fallen, der nach Berthier ein basisches schwefligsaures Salz ist. Von schwefligsaurem Ammoniak dagegen werden die Lösungen der Chromoxydsalze nicht gefällt, selbst wenn sie längere Zeit damit im Sieden erhalten werden.

Versetzt man die Chromoxydlösung mit Alaun, so wird beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak das Chromoxyd mit der Thonerde gefällt.

Wir sehen hier noch deutlicher als bei der Beryll- und Thonerde, dafs ein Gemenge von Oxyden sich verschieden gegen das Scheidungsmittel verhalten kann, als jedes einzelne für sich; das eine Oxyd wird von dem andern mit niedergerissen.

Verhalten des Eisenoxyds. Eisenoxydlösungen werden von schwefliger Säure und schwefligsaurem Ammoniak weder in der Kälte noch beim Kochen getrübt; die Flüssigkeit färbt sich blutroth, wird aber, in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erhitzen sogleich, farblos, indem das Eisenoxyd in Oxydul übergeht.

Entfernt man durch Erhitzen die freie schweflige Säure und läfst die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung, so setzt sich ein gelbrother, ockeriger Niederschlag ab, während sich die Flüssigkeit gleichfalls gelb färbt.

Phosphorsaures Eisenoxyd verhält sich wie von Berthier angeführt wurde.

Trennung der Thonerde von Eisenoxyd. Wenn man die Lösungen beider Oxyde mit einer hinreichenden Menge von schwefligsaurem Ammoniak bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure kocht, so fällt die Thonerde vollständig und frei von Eisenoxyd nieder, wie diefs Berthier angiebt. Man mufs hierbei den Luftzutritt möglichst abschliefsen. Es gelingt indessen nicht, die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls von der niedergefallenen Thonerde so zu trennen, dafs letztere nicht durch niederfallendes Eisenoxyd gefärbt oder überhaupt völlig

eisenfrei erhalten würde. Die bis jetzt gebräuchliche Trennungsmethode beider Oxyde möchte defshalb immer vorzuziehen seyn.

Verhalten der Metalloxyde der Bittererdereihe. Die Salze der in die Bittererdereihe gehörigen Metalloxyde, verhalten sich gegen schwefligsaures Ammoniak analog; meine Resultate weichen jedoch hierin von denen Berthier's ab. Ich habe gefunden, dafs die Salze der genannten Metalloxyde durch längeres Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak theilweise oder ganz gefällt werden. Die Niederschläge bilden sich je nach der Concentration der Lösungen und der Menge des zugesetzten schwefligsauren Ammoniaks mehr oder weniger leicht, so dafs bei sehr concentrirten Lösungen und einer verhältnifsmäfsig geringen Menge des Ammoniaksalzes nur nach sehr langem Kochen eine Fällung erzeugt wird, leicht dagegen bei verdünnteren Lösungen und einem grofsen Ueberschufs an schwefligsaurem Ammoniak. Diese Niederschläge sind alle körnig krystallinisch und von wechselnder Zusammensetzung; zuweilen bilden sich Doppelsalze mit Ammoniak, zuweilen mehr oder weniger basische Salze, oder Gemenge von beiden. Ueber die Bedingungen der Entstehung des einen oder des andern bin ich noch nicht ganz im Reinen, hoffe übrigens dieselben in einer fortgesetzten Untersuchung auszumitteln. Wie mir scheint, ist es hauptsächlich die Menge des schwefligsauren Ammoniaks, die hierauf wesentlichen Einflufs hat.

Sämmtliche Salze, deren Analysen hier mitgetheilt sind, wurden über Schwefelsäure getrocknet.

Verhalten des Eisenoxyduls. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefligsaurem Ammoniak längere Zeit gekocht, läfst einen weifsen, körnigen Niederschlag fallen, der sich leicht und schnell bräunt. Beim Behandeln mit Salzsäure entwickelt er schweflige Säure und mit Kalkhydrat Ammoniak, wonach er ein schwefligsaures Eisenoxydulammoniak zu

seyn scheint. Bei der leichten Veränderlichkeit dieses Salzes habe ich es nicht versucht, seine Zusammensetzung genauer auszumitteln.

Verhalten des Manganoxyduls. Die durch Kochen von Manganoxydulsalzlösungen mit schwefligsaurem Ammoniak erhaltenen Niederschläge haben sämmtlich eine röthliche Farbe und enthielten theilweise Ammoniak.

Die ammoniakfreien Niederschläge gaben bei der Analyse 46,94, 47,52 und 48,52 Manganoxydul *) in 100 Theilen, 37,82 schweflige Säure **) und 14,8 Wasser ***). Das Manganoxydul wurde durch Fällung der salzsauren Lösung mit kohlensaurem Natron und Glühen des Niederschlags bestimmt. Zur Bestimmung der schwefligen Säure wurde das Salz mit Salpeter und kohlensaurem Kali (beide vollkommen Schwefelsäurefrei) geschmolzen, die gebildete Schwefelsäure mit Baryt bestimmt und daraus die schweflige Säure berechnet. Das Wasser wurde direkt durch Erhitzen des Salzes in einer Verbrennungsröhre, die mit einem Chlorcalciumrohr verbunden war, bestimmt.

Nach diesen Zahlen sind die erhaltenen Salze Gemenge von einfach schwefligsaurem Manganoxydul mit wechselnden Mengen von Manganoxydul.

Ein ammoniakhaltiges Salz gab in 2 Analysen 34,70 und 34,87 Manganoxydul †) und 36,35 und 37,00 schwefligeSäure ††) in 100 Theilen, worauf sich nicht wohl eine einfache Formel berechnen läfst.

Verhalten des Zinkoxyds. Geglühtes Zinkoxyd löst sich in

---

*) 0,8229 gaben 0,4152 $Mn_3\ O_4$; 0,5378 gaben 0,2715 $Mn_3\ O_4$; 1,202 gaben 0,614 $Mn_3\ O_4$; 0,345 gaben 0,180 $Mn_3\ O_4$.

**) 0,859 gaben 1,183 SO_3, Ba O.

***) 0,5693 gaben 0,0845 Wasser.

†) 0,693 gaben 0,2585 $Mn_3\ O_4$; 0,603 gaben 0,226 $Mn_3\ O_4$.

††) 0,9036 gaben 1,194 SO_3, Ba O; 0,8173 gaben 1,0993 SO_3, Ba O.

schwefliger Säure etwas schwierig auf; das Zinkoxyd wird beim Kochen wieder gefällt.

Eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd wird von schwefligsaurem Ammoniak nur bei sehr langem Kochen gefällt; der Niederschlag ist weifs und körnig krystallinisch, aber von sehr wechselnder Zusammensetzung. Bei verschiedenen Darstellungen erhielt ich Salze von 59,39, 59,67, 66,81, 68,82, 70,23 Gehalt an Zinkoxyd *) in 100 Theilen, und 26,62, 23,23, 14,11 pC. schwefliger Säure **). Ein Ammoniakdoppelsalz habe ich bei diesem Oxyd nicht beobachtet.

Verhalten des Nickeloxyds. Es ist dem des Manganoxyduls gleich. Der Niederschlag ist gelblichgrün und wird beim Trocknen an der Luft leicht schwarz. Die erhaltenen Salze enthielten alle Ammoniak.

Die Analyse ergab bei einem derselben 22,84 und 23,09 Nickeloxyd ***) in 100 Theilen, und 36,23 schweflige Säure †). Die Formel

$$NiO, NH_3, 2\,SO_2, 5\,HO$$

verlangt:

NiO	469,67	—	22,78
NH_3	214,47	—	10,40
2 SO_2	802,34	—	38,92
5 HO	562,35	—	27,90
	2048,83	—	100,00.

Ein anderes dieser Salze gab bei der Analyse in 100 Theilen: 36,35 Nickeloxyd, 1,99 Ammoniak und 30,92 schweflige

*) 0,2963 gaben 0,176 ZnO; 0,2988 gaben 0,1783 ZnO; 0,3056 gaben 0,2042 ZnO; 0,2306 gaben 0,1587 ZnO; 0,1737 gaben 0,122 ZnO.

**) 0,3445 gaben 0,3335 SO_3, BaO; 0,2504 gaben 0,2115 SO_3, BaO; 0,2758 gaben 0,1415 SO_3, BaO.

***) 0,4185 gaben 0,0956 NiO; 0,4775 gaben 0,1103 NiO.

†) 0,6385 gaben 0,841 SO_3, BaO.

Säure *), welches demnach ein Gemenge des Ammoniakdoppelsalzes mit einem basischen Nickeloxydsalz war.

Verhalten des Kobaltoxyduls. Das Kobaltoxydul zeigt ebenfalls ein dem Manganoxydul gleiches Verhalten, wenn seine Lösungen mit schwefligsaurem Ammoniak gekocht werden. Der schön rosenrothe Niederschlag, der hierbei entsteht, bräunt sich sehr leicht beim Trocknen. Er enthielt, wie das Nickelsalz, ebenfalls immer Ammoniak.

Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Ammoniak, und nimmt den Niederschlag mit schwefliger Säure wieder auf, so erhält man beim Kochen gleichfalls den erwähnten Niederschlag wieder.

In beiden Fällen scheidet sich bei hinreichender Menge von schwefligsaurem Ammoniak und längerem Sieden alles Kobalt aus, so dafs in dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Filtrat durch Schwefelammonium kein Niederschlag von Schwefelkobalt mehr entsteht.

Verhalten des Uranoxyds. Eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd wird von schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte gelb gefällt; der Niederschlag vermehrt sich beim Kochen. Es ist mir indessen nicht gelungen, das Uran durch schwefligsaures Ammoniak vollständig aus seiner Lösung abzuscheiden; auch bei einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels und sehr langem Kochen erzeugte Ferrocyankalium in dem Filtrat noch einen geringen rothbraunen Niederschlag.

Der gelbe Niederschlag ist von Muspratt**) vor Kurzem untersucht worden; er fand ihn nach der Formel:

$$Ur_2\ O_3,\ S\ O_2,\ 3\ H\ O$$

zusammengesetzt.

Trennung des Urans von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink und Eisen. Nach dem Vorhergehenden wird die Trennung die-

*) 0,1579 gaben 0,0574 Ni O; 0,5112 gaben 0,1324 Ammoniumplatinchlorid; 0,3759 gaben 0,4225 $S\ O_3$, Ba O.

**) Diese Annal. Bd. L S. 290.

ser Oxyde vom Uran durch schwefligsaures Ammoniak aus zwei Ursachen nicht gelingen; einmal in Folge der leichten Oxydirbarkeit des Eisenoxyduls, wie ich bereits bei der Thonerde angeführt habe, wodurch das Uran kaum eisenfrei erhalten werden könnte, und bei den übrigen Oxyden in Folge ihrer Eigenschaft, von schwefligsaurem Ammoniak gleichfalls theilweise gefällt zu werden, sodann, weil das Uran selbst aus seinen Lösungen durch das erwähnte Fällungsmittel nicht vollständig abgeschieden wird.

Verhalten des Antimonoxyds. Das Antimonoxyd löst sich in schwefliger Säure langsam und schwierig auf.

Antimonchlorür wird von schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte reichlich gefällt; der Niederschlag ist weifs und flockig und wird beim Erhitzen mit der Flüssigkeit pulverig. Die Flüssigkeit enthält noch viel Antimon aufgelöst. In Weinsäure ist der durch schwefligsaures Ammoniak entstandene Niederschlag leicht löslich. Setzt man daher zu einer Antimonoxydlösung zuvor Weinsäure oder nimmt man Brechweinsteinlösung, so erzeugt schwefligsaures Ammoniak weder in der Kälte noch beim Kochen einen Niederschlag.

Verhalten des Zinnoxyduls. Das Verhalten des Zinnchlorürs gegen schweflige Säure wurde schon früher von Pelletier und nachher wieder von Girardin *) zur Prüfung der käuflichen Salzsäure auf einen Gehalt von schwefliger Säure empfohlen. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei und setzt einen grauen Niederschlag ab, der nach und nach, zumal beim Erwärmen, dunkler wird. Girardin und Hering **) haben die dabei entstehenden Produkte näher untersucht und fanden, dafs die schweflige Säure durch das Zinnchlorür reducirt wird unter Bildung von Zinnchlorid und Schwefelzinn (intermediäres Schwefelzinn

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI S. 81.

**) Diese Annal. Bd. XXIX S. 81.

und Schwefelzinn im Minimum, Girardin — Zinnsulfid, Hering). Das Zinnchlorid bleibt nach Hering in Lösung, während nach Girardin die in Salzsäure unlösliche Modification (oder bei Abwesenheit von freier Säure — Zinnoxyd) abgeschieden wird.

Von schwefligsaurem Ammoniak wird Zinnchlorür in der Kälte als weifser, gelatinöser Niederschlag (basisch schwefligsaures Salz, Berthier) gefällt, der sich beim Kochen vermehrt und dunkler wird, in Folge des Verlusts seiner Säure. Das durch Erhitzen mit Salzsäure von der schwefligen Säure befreite Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Weinsäure löst den in der Kälte entstandenen Niederschlag leicht wieder auf.

Versetzt man die Zinnchlorürlösung mit Weinsäure, so erhält man durch schwefligsaures Ammoniak in der Kälte keinen Niederschlag; beim Kochen trübt sich die Flüssigkeit, es scheidet sich ein Gemenge von Schwefelzinn und Schwefel als bräunlicher Niederschlag ab, während das Filtrat viel Zinn gelöst enthält. Es wird durch Schwefelwasserstoff bräunlich gefällt, welcher Niederschlag beim Kochen gelb wird.

Verhalten des Zinnoxyds. Eine Lösung von Zinnchlorid (durch Schmelzen von unlöslichem Zinnoxyd mit Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor in eine Zinnchlorürlösung erhalten) wird von schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte nicht getrübt; beim Kochen scheidet sich jedoch alles Zinn ab, so dafs Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat kein Schwefelzinn mehr fällt.

Versetzt man dagegen die Zinnchloridlösung zuvor mit Weinsäure, so erhält man durch schwefligsaures Ammoniak weder in der Kälte noch beim Erhitzen einen Niederschlag.

Trennung des Zinns von Antimon. Die von Berthier vorgeschlagene Trennung des Zinns vom Antimon, wonach man die salzsaure Lösung beider Metalle mit Weinsäure versetzen und dann durch Kochen mit Ammoniak das Zinn ausfällen soll, ge-

lingt dem eben mitgetheilten Verhalten gemäſs nicht, indem bei Gegenwart von Weinsäure das Zinn nicht vollständig abgeschieden wird und ohne dieselbe auch das Antimon theilweise niederfällt.

Verhalten des Kupferoxyds. Ueber das Verhalten des Kupferoxyds und seiner Salze gegen schweflige Säure hat Vogel eine Reihe von Versuchen bekannt gemacht *), aus denen hervorgeht, daſs die Kupferoxydsalze sämmtlich durch schweflige Säure zu Oxydulsalzen reducirt werden. Bei Salzen mit schwachen Säuren scheidet sich hiebei Kupferoxydul als rothbraunes Pulver ab, während dasselbe bei Salzen mit stärkeren Säuren gelöst bleibt. Berthier führt an, daſs die Kupferoxydsalze durch schweflige Säure nicht reducirt werden, was wohl darin seinen Grund hat, daſs Berthier keine hinreichende Menge von schwefliger Säure zugesetzt hat. Versetzt man Kupferoxydsalze mit einer hinreichenden Menge von schwefliger Säure und erwärmt, so erhält man keinen Niederschlag; die Flüssigkeit färbt sich grünlich und Kali bringt alsdann einen gelblichen Niederschlag hervor. War die schweflige Säure nicht in zureichender Menge vorhanden, so bringt Kali einen blauen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen braunschwarz wird.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefligsaurem Ammoniak, welches nur wenig freie schweflige Säure enthält, so erhält man einen schmutzig grünlichgelben Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas schwefliger Säure schnell und leicht zu einer schön grünen Flüssigkeit auflöst. Enthält das schwefligsaure Ammoniak eine hinreichende Menge freier schwefliger Säure, so entsteht (in der Kälte) kein Niederschlag. Die Flüssigkeit ist gleichfalls grün gefärbt. Erwärmt man diese Lösungen langsam, so scheidet sich bei einer Temperatur von circa 60° C. ein Salz in Gestalt schöner, weiſser Blättchen ab, welche das Licht stark brechen und deſshalb in der Flüssig-

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XXIX. und XXX.

keit bei auffallendem Licht betrachtet mit den Farben des Regenbogens spielen. Beim stärkeren Erhitzen wandelt sich dieses Salz schnell in ein rothes körniges Salz um, welches unter dem Mikroskop die Gestalt schiefer, vierseitiger Prismen zeigt. Man erhält das weifse Salz leicht, wenn man eine Kupfervitriollösung mit einem grofsen Ueberschufs von schwefligsaurem Ammoniak unter Zusatz von so viel schwefliger Säure, dafs keine Fällung entsteht, versetzt und dann gelinde erwärmt. Läfst man alsdann die Flüssigkeit in verschlossenen Gefäfsen einige Zeit stehen, so scheidet sich die erwähnte Verbindung aus.

Ich habe das über Schwefelsäure getrocknete Salz analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten, aus denen sich nachstehende Formel berechnet:

						in 100 Theilen:	
I.	0,1518	gaben	0,0847	$Cu O$	=	50,15	$Cu_2 O$
II.	0,1826	—	0,1022	$Cu O$	=	50,32	$Cu_2 O$
III.	0,3745	—	0,4572	$S O_3, Ba O$	=	33,58	$S O_2$
IV.	0,2346	—	0,2927	$S O_3, Ba O$	=	34,32	$S O_2$
V.	0,3749	—	0,0908	met. Platin	=	4,21	Ammoniak.
VI.	0,4992	—	0,1375	„ „	=	4,78	„

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

$$2\ Cu_2\ O,\ N H_3,\ 3\ S O_2,\ 3\ H O$$

sehr gut, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

			in 100 Theilen:				
			berechnet		gefunden		
$2\ Cu_2\ O$	1782,80	—	50,38	—	50,15	und	50,32
$N H_3$	214,47	—	6,06	—	4,21	„	4,78
$3\ S O_2$	1203,51	—	34,01	—	34,32	„	33,58
$3\ H O$	337,41	—	9,53				
	3538,20	—	99,98.				

So viel mir bekannt ist, wurde diese Verbindung bis jetzt nicht beobachtet.

Erhitzt man Kupfervitriollösung mit schwefligsaurem Ammoniak, welches freie schweflige Säure enthält, zum Sieden, so

fällt ein schön cochenillrothes Salz nieder, in welches sich auch, wie erwähnt, das weifse Doppelsalz verwandelt.

Dieses rothe Salz wurde schon von Chevreul analysirt und dafür die Formel:

$$4\ Cu_2\ O,\ 5\ SO_2 + 5\ HO$$

aufgestellt.

Muspratt hat vor Kurzem ein schwefligsaures Kupferoxydul analysirt, welches er durch Krystallisation einer Auflösung von Kupferoxyd in schwefliger Säure erhielt. Er fand es nach der Formel:

$$Cu_2\ O,\ SO_2,\ HO$$

zusammengesetzt.

Ich habe den oben erwähnten, mittelst schwefligsaurem Ammoniak erhaltenen Niederschlag analysirt, und dabei folgende Zahlen erhalten:

					in 100 Theilen:
I.	0,5495	gaben	0,3440 Cu O	=	56,28 Cu_2 O
II.	0,9012	—	0,562 Cu O	=	56,06 Cu_2 O
III.	0,5579	—	0,6985 S O, Ba O	=	34,44 SO_2

woraus sish folgende Formel berechnet:

$$3\ Cu_2\ O,\ 4\ SO_2,\ 4\ HO.$$

			in 100 Theilen: berechnet		gefunden
3 Cu_2 O	2674,20	—	56,55	—	56,28 und 56,06
4 SO_2	1604,68	—	33,93	—	34,44
4 H O	449,88	—	9,51		
	4728,76	—	99,99.		

Beim längeren Kochen mit der Flüssigkeit giebt dieses Salz schweflige Säure ab und wird heller, was auch Muspratt angiebt. Die Analyse eines solchen Niederschlags gab mir 66,60 pC. Cu_2 O. Hieraus erklären sich die abweichenden Resultate, welche verschiedene Chemiker bei der Analyse dieser rothen Salze erhalten haben.

Diese rothen Kupferoxydulsalze sind in Wasser fast unlöslich, dagegen löslich in schwefliger Säure. Verdünnte Salzsäure

verwandelt sie in schwer lösliches Kupferchlorür; concentrirte löst sie leicht auf.

Durch das Kochen der Kupferoxydlösungen mit schwefligsaurem Ammoniak wird jedoch, auch bei sehr grofsem Ueberschufs des letzteren und langem Kochen, nicht alles Kupfer gefällt, indem Schwefelwasserstoff in dem Filtrat noch einen schwarzen Niederschlag erzeugt.

Trennung des Kupfers von Zink, Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen. Aus obigem Verhalten ersieht man, dafs zu diesem Zwecke die Anwendung des schwefligsauren Ammoniaks nicht genügt. Da, wie erwähnt, das Zinkoxyd nur schwierig und nach langem Kochen theilweise gefällt wird, dagegen der gröfste Theil des Kupfers sogleich, so könnte man bei Versuchen, wo nur annähernde Resultate verlangt werden, diese Methode zur Trennung dieser beiden Metalle anwenden, obgleich sie keinen besonderen Vortheil vor den bekannten gewährt. Bei genauen Analysen würde sie jedoch nicht gewählt werden können. Zur Trennung des Kupfers von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt, kann sie nicht dienen, aus den beim Uranoxyd angeführten Gründen, da ohnehin auch das Kupfer durch das schwefligsaure Ammoniak nicht vollständig ausgefällt wird.

Ueber die vermeintlichen Verbindungen des Wasserstoffs mit Eisen, Wismuth und Schwefelarsen;

von Dr. *J. Schlossberger* und Dr. *R. Fresenius.*

Dupasquier giebt an (Comptes rendus 1842 pr. Sem. p. 511), dafs wenn Eisen und Wasserstoff im status nascens zusammenkommen, sich beide vereinigen zu gasförmigem *Eisenwasserstoff.* Er erhielt nach seiner Angabe diese Verbindung,

so oft er Eisen, Schwefelsäure und Wasser zusammenbrachte, so oft er überhaupt Wasserstoff mit Hülfe von Eisen auf nassem Wege entwickelte, und er erkannte dieselbe einerseits daran, dafs sie beim Anzünden des damit beladenen Wasserstoffgases der durch Hineinhalten einer Porzellanschale abgekühlten Flamme eine am Umkreis gelbe, in der Mitte grüne Farbe ertheilte, und andererseits an den rostfarbenen, häufig irisirenden, metallglänzenden Flecken von Eisenoxyd, welche sich auf dem Porcellan anlegten. Als weitere Eigenschaften der von ihm vorausgesetzten Verbindung giebt er an, dafs dieselbe von Kalilauge nicht, wohl aber von Chlor, Jod, Brom, wie auch durch Silber-, Gold-, und Quecksilbersalze zerlegt werde, wobei letztere reducirt würden. Aus Stahl konnte Dupasquier keinen Eisenwasserstoff erhalten; die Flamme des damit entwickelten Gases war nicht mehr grün, der Geruch desselben empyreumatisch; es fällte Quecksilberchlorid nicht mehr, kurz es verhielt sich nicht mehr als Eisen-, sondern als Kohlenwasserstoff.

Meurer theilt im Archiv der Pharmacie (IIte Reihe, Bd. XXXVI p. 33) mit, dafs man eine gasförmige Verbindung von *Wismuth mit Wasserstoff* erhalte, wenn man aus Zink, Wasser und Salzsäure oder Schwefelsäure, Wasserstoff entwickele und alsdann Wismuthchlorid hinzufüge. Er bemerkt, das Wasserstoffgas löse nur wenig Wismuth auf und die Verbindung beider entstehe nur bei energischer Wasserzersetzung; unter dieser Bedingung setze dann die Flamme des entweichenden Gases auf Porcellan Flecke ab, welche sich nicht in so weitem Kreise anlegen, als es bei Arsen der Fall sey; ihre Farbe sey blafsgrau und nicht so irisirend, auch seyen sie in der Labarraque'schen Flüssigkeit unlöslich. Die Farbe des brennenden Gases sey dabei minder weifs, als bei Gegenwart von Arsenwasserstoff.

In demselben Aufsatz erwähnt Meurer, dafs wenn man zu einer Arsen- oder antimonhaltigen Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser giefse, und die Mischung mit Zink, Wasser und

Schwefelsäure zusammenbringe, das entweichende *Wasserstoffgas, Schwefelarsen* oder *Schwefelantimon in Auflösung* enthalte, wie daraus zu ersehen sey, dafs es nach dem Anzünden auf Porcellan Flecken von Schwefelarsen oder Schwefelantimon absetze.

Diese Thatsachen würden, im Falle sie als begründet erkannt worden wären, für die theoretische und praktische Chemie nicht ohne Wichtigkeit gewesen seyn, und da die erwähnten Arbeiten nicht in der Art ausgeführt waren, dafs jeder Zweifel an ihrer Richtigkeit von vorn herein hätte wegfallen müssen, so unternahmen wir eine Wiederholung und Prüfung derselben.

Aus den im Folgenden zu berichtenden Resultaten unserer Versuche wird sich einerseits ergeben, dafs die in Rede stehenden Wasserstoffverbindungen nicht existiren; andererseits soll damit der Nachweis geliefert werden, welche Erscheinungen den von Dupasquier, sowie von Meurer gezogenen falschen Schlüssen die Veranlassung gaben.

Was zuerst den Eisenwasserstoff anbetrifft, so brachten wir in einen Glaskolben eine beträchtliche Menge fein zerschnittenen Eisendrahts und entwickelten daraus theils mit Schwefelsäure, theils mit Salzsäure Wasserstoff. Wir liefsen das letztere durch zwei destillirtes Wasser enthaltene Waschflaschen, und zuletzt durch eine 4 Fufs lange, zur Hälfte mit befeuchteter, zur Hälfte mit trockener Baumwolle locker angefüllte Glasröhre streichen. Das aus dieser austretende Gas hatte den bekannten widrigen und betäubenden Geruch und unterschied sich beim Anzünden allerdings in der von Dupasquier angegebenen Weise von reinem Wasserstoff. Es zeigte sich nämlich, um so deutlicher, je feiner die Mündung der Glasröhre und je kräftiger die Gasentwickelung war, in der Mitte der Flamme ein schön grüner Kegel, sehr ähnlich einer Kupfer- oder auch Boraxsäureflamme; derselbe war umgeben von einem gelben Mantel, von viel mehr Leuchtkraft, als diese der gewöhnlichen Wasserstoffflamme zukommt. Diese grüne Färbung des mittleren Flammentheils ist wohl zu unterscheiden

von einer rein zufälligen, beim Hineinhalten einer Porzellanplatte zuweilen erscheinenden grünen Farbe der Flamme. Es ist bekannt, dafs wenn man aus einer Röhre strömendes, reines Wasserstoffgas anzündet und die Flamme abkühlt, der innere Theil derselben schön blau, ähnlich der Farbe des Kohlenoxyds, der äufsere sehr schwach gelb, fast farblos erscheint; wenn aber das Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff enthält, so wird der Flamme ein intensiv gelber Farbenton mitgetheilt, und dieser kann dann bei gewissen Stellungen des Auges die durch Porcellan abgekühlte Flamme stellenweis grün, von zusammenfallenden blauen und gelben Lichtstrahlen herrührend, erscheinen lassen. Auch die Entstehung von Flecken, wie sie Dupasquier hiebei beschreibt, können wir nur bestätigen; anders aber verhält es sich mit ihrer Natur. Vor Allem ist zu bemerken, dafs der von uns angegebene Waschapparat für eine befriedigende Reinigung des Wasserstoffgases von mechanisch beigemengten Theilchen aus der Entbindungsflasche durchaus nothwendig erscheint. Es fanden sich nämlich nicht nur in der ersten Waschflasche sehr bemerkliche, in der zweiten weit geringere, aber doch nicht verkennbare Spuren von Eisensalzen, sondern in einem unserer Versuche war selbst zu der im vorderen Theile der Glasröhre befindlichen, vorher mit eisenfreier Salzsäure hinreichend gewaschenen Baumwolle, nach mehrstündiger Gasentwickelung, eine Spur von Eisen übergeführt worden; dagegen fand sich in der zweiten Hälfte der Glasröhre nie Eisen. Wenn wir blos eine einfache Waschflasche anwandten und das Gas entzündeten, so gab es reichliche gelbe, zum Theil auch graue Flecken, von welchen sich ein Theil in Salzsäure mit Leichtigkeit löste und entschieden als Eisen verhielt. Wir machten in diesem Betreff den weiteren Versuch, dafs wir bei einer Wasserstoffentwickelung aus Zink ein Eisensalz in die Entwickelungsflasche brachten; wir konnten beim Anzünden des so erhaltenen, einmal gewaschenen Wasserstoffgases unter keinen Umständen Flecken erhalten. Diese Beobachtung könnte auf den

ersten Anblick als eine Bestätigung der vorausgesetzten Gegenwart von Eisenoxyd erscheinen; aber diese Annahme fällt sogleich, wenn man einen völlig genügenden Waschapparat für das Gas benützt. Man erhält zwar auch im letzteren Falle fast immer gelbe, zuweilen etwas graue, stark glänzende Flecken, aber von wesentlich anderer Beschaffenheit; erstens nämlich verflüchtigen sie sich ziemlich leicht, wenn die Porcellanschale stark erhitzt wird und die Flamme längere Zeit auf denselben Punkt wirkt; dann lösen sie sich nicht in Salzsäure, dagegen in Königswasser, besonders beim Erwärmen. Die Lösung giebt, mit etwas Eisenchlorid und essigsaurem Ammoniak versetzt, sowie mit anderen Reagentien, einen Gehalt an Phosphorsäure unwiderleglich zu erkennen; dagegen läfst sich darin nicht die geringste Spur von Eisen auffinden *). Die mit Wasser befeuchteten Flecken reagiren stark sauer und weisen sich als einen phosphorhaltigen Anflug aus, dem jedenfalls immer Phosphorsäure beigemengt ist. Wurde das nach unserer Angabe gereinigte Gas in eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet, so trübte sich diese bald, und nach sechsstündigem Durchstreichen hatte sich ein reichlicher, gelblichweifser Niederschlag abgesetzt, dessen Ursache nach direct von uns angestellten Versuchen weder reiner Wasserstoff, noch Sumpfgas oder Doppeltkohlenwasserstoff seyn konnte. Es wurde derselbe abfiltrirt; das Filtrat, nachdem es mit auf's sorgfältigste gewaschenem Schwefelwasserstoff von allem Quecksilber und vom Quecksilbersulfid durch Filtration befreit worden war, gab, mit Königswasser versetzt und eingeengt, weder nach Zusatz von essigsaurem Kali mit Ferrocyankalium, — noch nach Zusatz von

---

*) Wir halten es nicht für überflüssig, ausdrücklich zu bemerken, dafs es, um zu diesem Resultate zu gelangen, nothwendig war, mit ganz besonderer Sorgfalt jede mögliche Verunreinigung mit Eisen (durch einen Eisengehalt der Gefäfse, des Lösungsmittels, hineinfallenden Staub etc.) absolut auszuschliefsen.

Ammoniak mit Schwefelammonium, — noch endlich (nach vorhergegangener Verdünnung) mit Schwefelcyankalium, dem bei weitem empfindlichsten Reagens auf Eisenoxyd, Färbung oder Niederschlag. Der gelblich weifse Präcicpitat wurde beim Auswaschen, wobei er sich als in Wasser nicht ganz unlöslich zeigte, noch entschiedener gelb und enthielt Quecksilber, Chlor, Phosphor und Schwefel. Mit kohlensaurem Natron übergossen, wurde er schwarz; in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fand sich das Chlor, im Rückstand das Quecksilber; den Phosphor und Schwefel wiesen wir, nach vorangegangener Verpuffung einer Probe des Niederschlags mit Salpeter, in ihren Säuren nach.

Wurde das gewaschene Gas durch eine Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd geleitet, so bildete sich eine ziemliche Menge eines braunschwarzen Niederschlags von Phosphor- und Schwefelkupfer. Beim Auffangen des Gases in Chlorwasser, blieb dieses durchaus eisenfrei. Ganz dieselben Resultate erhielten wir, als wir statt des Eisendrahts eiserne Nägel anwandten.

Nach diesen Versuchen kann es nicht zweifelhaft seyn, *dafs wenigstens auf genanntem Wege eine gasförmige Verbindung von Eisen und Wasserstoff nicht erhalten werden könne*, und man ersieht mit Leichtigkeit, dafs welche Reactionen, die Dupasquier dem Eisenhydrür zuschreiben will, einem *Phosphorwasserstoff* angehören, dem etwas Schwefelwasserstoff meist beigemengt ist. Man weifs, dafs der Phosphorwasserstoff von Kalilauge nicht, wohl aber von Chlor, Brom, Jod und den von Dupasquier angeführten Metallsalzen zersetzt wird, und fragt man warum D. aus Stahl keinen Eisenwasserstoff erhalten habe, so antworten wir, dafs er mit einer phosphorfreien oder an Phosphor sehr armen Sorte gearbeitet haben müsse. Die Flecken, die Dupasquier erhielt, waren demzufolge Phosphorflecken, denen aber in Folge unvollkommener Waschung des

Gases, allerdings Eisentheilchen mögen beigemengt gewesen seyn. Ueber die Natur des Phosphors in diesen Flecken, erlauben wir uns keine Entscheidung; am wahrscheinlichsten ist es, dafs sie aus Phosphoroxyd bestehen, dem Phosphorsäure beigemischt ist. Schliefslich bemerken wir, dafs die Entstehung dieser Flecken durch gewisse Umstände erschwert oder ganz verhindert werden kann. Wir bezeichnen als solche namentlich eine zu weite Oeffnung der Ausströmungsröhre oder Mangel an gehöriger Abkühlung. Es bildet sich alsdann nur Phosphorsäure, wie man nach dem Anfeuchten mittelst Lackmuspapier leicht nachweisen kann. —

Unsere zweite Prüfung betrifft die Natur des vermeintlichen *Wismuthwasserstoffs*. Wir entwickelten zu diesem Behufe aus reinem Zink mit reiner Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff, setzten durch die Trichterröhre eine Auflösung von reinem Wismuthchlorid hinzu, sicherten uns gegen mechanisch mitgerissene Wismuththeilchen vollständig (wie oben) und zündeten das aus einer ausgezogenen Röhre austretende Gas an. Die Farbe des brennenden Gases war die des reinen Wasserstoffs, auf Porcellan setzten sich schlechterdings keine Flecken ab. Diese Resultate blieben bei schwacher oder höchst energischer Gasentwickelung völlig dieselben. Zur vollständigeren Ueberzeugung leiteten wir das sich fortwährend heftig entwickelnde Gas durch Salzsäure, welcher von Zeit zu Zeit reiner unterchlorigsaurer Kalk zugesetzt wurde, so dafs die Mischung immer stark nach Chlor roch. Nach Beendigung des Versuchs erhitzten wir dieselbe, bis aller Chlorgeruch verschwunden war, und theilten die Lösung in zwei Theile; in den einen leiteten wir geradezu, in den andern nach Verdünnung mit Wasser, Schwefelwasserstoff; in keiner der Portionen konnte auf diese Weise eine Spur Wismuth entdeckt werden. Der Inhalt der Waschflaschen, durch die das Gas über zwei Stunden lang durchpassiren mufste, wurde mit Salpetersäure eingedampft und zuletzt mit Schwefelwasserstoff versetzt.

Auch hier liefs sich kein Wismuth, wohl aber eine bemerkbare Menge von Chlorzink nachweisen. Dieses Factum erklärt sich aus dem Umstande, dafs das zugesetzte Chlorwismuth in Berührung mit dem Zink auf der Stelle reducirt und so sein mechanisches Uebergerissenwerden verhindert wird. Diese Ergebnisse erwiesen wiederum die *Nichtexistenz* eines auf diese Art darstellbaren Wismuthhydrürs mit Entschiedenheit; aber sie gestatteten uns noch keine Vermuthung über die Ursache des Irrthums, der Meurer zu seiner Hypothese verleitete. Hiezu gelangten wir aber durch einen neuen Versuch.

Um nämlich Wismuth und Wasserstoff auch in anderer Weise im status nascens zusammenzubringen, bereiteten wir eine Legirung von Natrium, Quecksilber und Wismuth, und trugen dieselbe in Wasser ein. Das angewendete Wismuth war *käufliches.* Wir erhielten ein mit bläulichgrüner Flamme brennendes Wasserstoffgas, welches auf Porcellan deutliche Flecken absetzte; diese erwiesen sich bei näherer Prüfung als reine *Antimonflecken.* Ganz dieselben erhielten wir durch Auflösen desselben käuflichen Wismuths in Königswasser und Einbringen dieser Lösung in einen gewöhnlichen Marsh'schen Apparat. Die hiebei gewonnene Menge der Flecken war so bedeutend, dafs wir ihre Natur mit Leichtigkeit darthun konnten. Ihre Auflösung in Königswasser gab, nach dem Abdampfen mit Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff einen rein orangegelben, in Schwefelammonium vollständig löslichen Niederschlag. Ob die Flecken neben dem Antimon auch noch Arsenik enthielten, war für unsern Zweck völlig gleichgültig, und wurde daher nicht weiter untersucht. Da Meurer die von ihm erhaltenen Flecken nur defswegen für Wismuth hielt, weil er nachgewiesen hatte, dafs sie nicht aus Arsen bestünden, so glauben wir, bestärkt durch unsere eben mitgetheilte Erfahrung, voraussetzen zu können, dafs auch er mit einem antimonhaltigen Wismuthpräparat seine Versuche angestellt haben müsse. —

Zur Darstellung des fraglichen, in *Wasserstoff aufgelösten Schwefelantimons und Schwefelarsens* brachte Meurer eine mit Schwefelwasserstoff versetzte Antimon- oder Arsenlösung, d. h. mit andern Worten, frisch gefälltes Schwefelantimon oder Schwefelarsen, in den Marsh'schen Apparat. Die eingebrachte Mischung mufste demnach, wenn man nicht annimmt, dafs das Schwefelwasserstoffwasser absolut genau in dem zur Umsetzung richtigen Verhältnifs zugefügt wurde, freien Schwefelwasserstoff, oder aber unzerlegtes Antimon- oder Arsensalz enthalten. Um den Verlauf unter möglichst einfachen Bedingungen zu studiren, gaben wir Zink, Salzsäure, Wasser und reines Antimonsulfürhydrat in den Apparat, leiteten das Gas durch eine lange, mit Baumwolle gefüllte Röhre und zündeten es an. Wir erhielten die reichlichsten, mehr oder weniger dunkelorangefarbenen Flecken von Schwefelantimon. Hier war also die Beobachtung wieder völlig richtig, aber die Schlufsfolgerung um so weniger. Anstatt gegen alle Analogie anzunehmen, das Schwefelantimon sey in Wasserstoff gelöst fortgeführt worden, lag doch die Voraussetzung viel näher, es *entwickele sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Antimonwasserstoff*, und bei ihrem Verbrennen vereinige sich der in der abgekühlten Flamme sich ausscheidende Schwefel mit dem durch dieselbe Ursache abgeschiedenen Antimon wiederum zu Schwefelantimon.

War diese unsere Voraussetzung richtig, so mufste sie sich bestätigen, wenn man, statt das Gas zu entzünden, die Röhre, durch welche das Gasgemisch strömte, an einer Stelle zum Glühen erhitzte; defsgleichen, wenn man die gemengten Gase durch Kalilauge leitete. Als wir den ersten dieser Versuche vornahmen, zeigte sich anfangs ein gelblich weifser Anflug von Schwefel, dann, als die Temperatur der Röhre stieg, hinter dem ersteren ein schwarzer von Antimon; bei weiterem Erhitzen trat als secundäres Product Schwefelantimon auf, in Folge der Einwirkung des stets nachströmenden Schwefelwasserstoffs auf das bereits

abgesetzte Antimon, oder auch durch die directe Verbindung des abgeschiedenen Schwefels und Antimons in höherer Temperatur.

Noch in die Augen fallender zeigte der Erfolg des anderen angedeuteten Versuchs die Richtigkeit unseres Schlusses. Das durch Kalilauge hindurchgeleitete Gasgemisch liefs nämlich in dieser seinen Schwefelwasserstoff; reiner Antimonwasserstoff trat aus der Waschflasche aus. Die Flecken, die letzterer beim Anzünden gab, waren rein schwarz, sie enthielten keine Spur von Schwefel; dieser fand sich sämmtlich in der Kalilauge, welche beim Uebersättigen mit Salzsäure eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff, beim Vermischen mit Bleilösung einen starken, schwarzen Niederschlag gab.

Um endlich in Bezug auf unsere Erklärung der Erscheinung jeden Zweifel zu beseitigen, schlugen wir den synthetischen Weg ein. Wir leiteten nämlich in besonderen Apparaten entwickelten Schwefelwasserstoff und mit Antimonhydrür beladenen Wasserstoff durch verschiedene Röhren in eine dreihalsige Flasche, und liefsen aus der in die dritte Oeffnung eingepafsten Röhre das Gasgemische ausströmen. Angezündet, setzte es auf Porcellan die schönsten orangefarbenen Flecken von Schwefelantimon ab, welche man nach Belieben in den verschiedensten Nuançen von Gelb, Roth und Braun erhalten konnte, je nachdem man den Antimonwasserstoff oder den Schwefelwasserstoff vorwalten liefs; im ersteren Falle erhielt man mit dem Schwefelantimon auch gleichzeitig freies Antimon, im letzteren freien Schwefel. Beim Erhitzen der Röhre, durch welche die gemischten Gase ausströmten, legte sich an einer Stelle, genau wie wir es oben schilderten, zuerst ein weifser Anflug von Schwefel, alsdann ein dunkler von Antimon an; später bildete sich Schwefelantimon als secundäres Product.

Völlig analoge Resultate stellten sich heraus, als wir das Antimonsulfürhydrat durch frisch gefälltes Schwefelarsen ersetzten. Das entweichende Gasgemenge lieferte, in der Röhre

erhitzt, zuerst einen Schwefelanflug, dann setzte sich Arsen ab, zuletzt bildete sich Schwefelarsen. Angezündet gab das Gas gelbe, in Ammoniak völlig lösliche Flecken von Schwefelarsen. Durch Kalilauge strömend, gab es reine Arsenflecken, der Schwefelwasserstoff wurde vom Kali zurückgehalten. Das entweichende Wasserstoffgas war jedoch bei diesen Versuchen in weit geringerem Grade mit den fremden Gasen beladen, als dieses bei Anwendung von Antimonsulfür der Fall gewesen war, offenbar, weil Schwefelarsen in Salzsäure ungleich schwerer löslich ist als Schwefelantimon. Gepulvertes Auripigment in den Marsh'schen Apparat gebracht, gab keine Flecken. Mischt man durch Eingiefsen von Schwefelwasserstoffwasser in den Marsh'schen Apparat das Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff, so liefert die abgekühlte Flamme blafsgelbe, in Ammoniak unlösliche Flecken von Schwefel; erhitzt man die Entbindungsröhre an einer Stelle, so bildet sich ein reiner Schwefelanflug.

Untersuchung einer gelben Substanz, welche unter dem Namen *Purree* von Indien kommt;

von Dr. *John Stenhouse*.

Die mit dem Namen *Purree* bezeichnete Substanz, von welcher das wohlbekannte Indische Gelb stammt, wird nach Grofsbrittanien von verschiedenen Theilen Indiens und Chinas eingeführt. Sie kommt im Handel gewöhnlich in Stücken von 3 bis 4 Unzen Gewicht vor, deren Aeufseres dunkelbraun ist, während die Bruchflächen eine tief orangegelbe Farbe besitzen. Es besitzt einen sehr eigenthümlichen Geruch, welcher an Castoreum erinnert. Dieser Umstand hat zu der Annahme Veranlassung gegeben, dafs das Purree eine Substanz thierischen Ursprungs

ist. Männer, welche mit dem Orient sehr wohl vertraut sind, hegen die Meinung, dafs dieser Stoff aus Bezoaren bestehe, aus der Galle verschiedener Thiere, des Kameels, des Elephanten, des Büffels u. s. w. Eine andere Ansicht meint, dafs es sich aus dem Urin einiger dieser Thiere absetze. Aus Gründen, die ich sogleich näher entwickeln will, bin ich geneigt, an dem thierischen Ursprunge dieses Stoffes zu zweifeln, ihn vielmehr für eine Pflanzensubstanz zu halten.

Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst von Hrn. Dr. Pereira auf diesen Körper gelenkt, durch die Güte der Herren Warington und De la Rue, war ich im Stande, mir eine hinreichende Menge dieser Substanz zu verschaffen.

Das Purree ist nur wenig löslich, sowohl in Alkohol als Wasser. Die wässerige Lösung hat eine blafsgelbe Farbe und reagirt vollkommen neutral. Aether löst auch ein wenig von dieser Substanz auf, und beim Verdampfen der Lösung bleibt eine glänzendgelbe krystallinische Materie von schwach saurer Reaction zurück. Kaustische Alkalien lösen einen Theil des Purrees; die Auflösung besitzt eine reiche gelbe Farbe; es entwickelt sich hierbei selbst beim Sieden kein Ammoniak. Nach dem Verbrennen hinterläfst das Purree eine grofse Menge Asche, welche vorzugsweise aus Magnesia besteht. Sie enthält ferner kohlensaures Kali und ein wenig Kalk, aber keine Phosphorsäure. Das Purree löst sich sehr leicht in den meisten Säuren; die Säure, deren ich mich gewöhnlich bediente, war Essigsäure, in welcher es, unter Mitwirkung der Wärme, aufserordentlich löslich ist. Die Auflösung besitzt eine tiefrothbraune Farbe und setzt beim Abkühlen eine Quantität dunkelbraune Flocken ab; nach einigen Tagen ruhigen Stehens erfüllt sich die Flüssigkeit ferner mit einer Quantität tief gelben, sternförmig vereinigten Nadeln, welche einen höchst widerlichen Geschmack besitzen. Die zweckmäfsigste Methode, diese Krystalle rein zu erhalten, ist die folgende:

Das Purree wird in kleine Stücke zerschnitten und in siedendem Wasser, dem man eine beträchtliche Menge Essigsäure zugesetzt hat, gelöst. Man filtrirt, um alles Unlösliche, welches vorzugsweise aus dunkelbraunen Flocken und einigen anderen Verunreinigungen besteht, zu entfernen. Die klare Lösung wird mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist sehr voluminös und von braungelber Farbe. Man sammelt ihn, wascht ihn mit kaltem Wasser und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge von Schwefelblei und organischer Materie wird nun wiederholt mit siedendem Weingeist ausgezogen, in welchem die gelben Krystalle ziemlich löslich sind. Beim Abkühlen setzen sich die Krystalle in grofser Menge ab. Sie stellen lange flache, sternförmig vereinigte Nadeln von gelber Farbe und starkem Glanze dar. Dieser Körper röthet Lackmus und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, welche in der rohen Substanz (Purree) mit Magnesia verbunden ist. Auf die bezeichnete Weise erhalten, ist diese Substanz bei weitem noch nicht rein, sie enthält noch immer eine beträchtliche Quantität Magnesia, von welcher sie sich nur sehr schwer befreien läfst. Zu dem Ende müssen die Krystalle in einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron gelöst und filtrirt werden. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, so schiefsen sie beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder an. Man sammelt die Krystalle, wascht sie in kaltem Wasser, worin sie nur wenig löslich sind, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, und trocknet sie durch Pressen. Sie müssen alsdann von neuem in siedendem Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen werden. Das Bleisalz wird zum zweitenmal mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säure mit siedendem Weingeist ausgezogen. Die Krystalle, welche jetzt nur noch einen schwachen Stich in's Gelbe haben, müssen zur weiteren Reinigung noch 5 — 6mal aus Alkohol

umkrystallisirt werden. Sie sind nunmehr beinah vollkommen rein, beim Verbrennen auf einem Platinblech hinterlassen sie nichtsdestoweniger auch jetzt noch eine Spur von Magnesia, die allerdings kaum wahrnehmbar ist. Es gelang mir nicht, diese letzte Spur zu entfernen, auch nach wiederholten Krystallisationen aus Aether war sie noch vorhanden.

Bei der Verbrennung der bei 100° getrocknete Säure, wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,3975 Grm. Substanz, gaben 0,7979 Grm. Kohlensäure und 0,1583 Grm. Wasser.

II. 0,4294 Grm. Substanz, gaben 0,866 Grm. Kohlensäure und 0,1706 Grm. Wasser.

III. 0,437 Grm. Substanz, gaben 0,882 Grm. Kohlensäure und 0175 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	55,20	—	55,002	—	55,04
Wasserstoff	4,42	—	4,414	—	4,45
Sauerstoff	40,38	—	40,584	—	40,51
	100,00	—	100,000	—	100,00.

Berechnete Zahlen:

20	Aeq.	Kohle	1500	—	55,30
9	„	Wasserstoff	112	—	4,20
11	„	Sauerstoff	1100	—	40,50
			2712	—	100,00.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die Formel:

$$C_{20}\ H_9\ O_{11}$$

als Ausdruck für die Säure, welcher ich den provisorischen Namen Purreesäure gab. Sie ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich dagegen leicht in siedendem, aus welchem sie beim Erkalten in langen schlanken, seidigen Nadeln von schwachgelber Farbe anschiefst. Die Alkalien, besonders aber Ammoniak, färben die Auflösung sogleich schön tiefgelb. Die Säure löst sich mit gröfster Leichtigkeit in siedendem Weingeist, welcher ihr

bestes Lösungsmittel ist. Setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt der gröfsere Theil der Säure sogleich in kleinen Krystallen wieder nieder. Sie löst sich auch in beträchtlicher Menge in Aether, aus welchem sie beim Verdampfen in sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Ihr Geschmack ist Anfangs süfslich, nachher schwach bitter. Dem äufseren Ansehen nach gleicht sie in hohem Grade dem Berberin, hat jedoch eine etwas hellere Farbe. Die Quantität Säure, welche in der rohen Substanz enthalten, ist beträchtlich grofs, sie erreicht meines Erachtens die Hälfte des Gewichts.

Die Purreesäure wurde sorgfältig auf Stickstoff untersucht, allein ich konnte keine Spur davon entdecken. Silberoxyd-, Kalk-, Baryt-, Strontian- nnd Magnesiasalze wurden von der Säure nicht niedergeschlagen, allein sie erzeugt eine tiefgelbe Fällung mit essigsaurem Bleioxyd. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind in hohem Grade löslich und von schwach krystallinischer Beschaffenheit. Die Sättigungscapacität der Säure scheint sehr schwach zu seyn, insofern wenige Tropfen eines Alkalis hinreichen, um einer starken Säurelösung eine alkalische Reaction zu verleihen. Eine mit Alkalien neutralisirte Auflösung der Purreesäure giebt, mit den Lösungen der meisten Basen, Silberoxyd, Kalk, Baryt, Magnesia u. s. w. eine glänzendgelbe Fällung. Der Niederschlag mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist tiefgrün. Alle diese Niederschläge sind flockig und ziemlich löslich, so dafs es schwer ist, sie von gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wählte ich die Bleiverbindung, und selbst mit dieser erhielt ich nur mit Schwierigkeit befriedigende Resultate.

Das Bleisalz wurde dargestellt durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einer siedenden, alkoholischen Lösung der Säure. Das Salz fällt in Gestalt eines orangegelben, etwas gelatinösen Niederschlages. Es wurde wiederholt mit Weingeist — in welchem es beinah unlöslich ist —

ausgekocht und mit heifsem Alkohol gewaschen, bis der Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd entfernt war. Beim starken Erhitzen schmilzt das Salz und stöfst Dämpfe aus, welche sich in langen, gelben Krystallen an dem Rande des Tiegels verdichten. Diese Krystalle stellen einen Körper dar, zu dessen Beschreibung ich sogleich übergehen werde.

I. 0,4835 Grm. Bleisalz bei 100° getrocknet, gaben 0,128 Grm. Bleioxyd = 0,036 Grm. Blei = 34,34 pC. Bleioxyd.

II. 0,4395 Grm. Salz gaben 0,125 Grm. Bleioxyd und 0,0235 Grm. Blei = 34,21 pC. Bleioxyd.

III. 0,522 Grm. Salz gaben 0,152 Grm. Bleioxyd und 0,024 Grm. Blei = 34,00 pC. Bleioxyd.

IV. 0,4395 Grm. Salz gaben 0,125 Grm. Salz gaben 0,125 Grm. Bleioxyd und 0,0235 Grm. Blei = 34,09 pC. Bleioxyd.

Mittel der Bleibestimmungen 34,16 pC.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,5332 Grm. Substanz gaben 0,700 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

II. 0,541 Grm. Substanz gaben 0,716 Grm. Kohlensäure und 0,15 Grm. Wasser.

Dieser Analyse entsprechen folgende Procente:

	I.		II.
Kohle	35,86	—	36,11
Wasserstoff	2,95	—	3,08
Sauerstoff	27,03	—	26,65
Bleioxyd	34,16	—	34,16
	100,00	—	100,00.

Berechnete Zahlen:

20 Aeq.	Kohle	1500	—	36,5
9 „	Wasserstoff	112	—	2,7
11 „	Sauerstoff	1100	—	26,8
1 „	Bleioxyd	1394	—	34,0
		4106	—	100,0.

Aus diesen Analysen erhellt, dafs sich die Säure mit Blei-

oxyd ohne Abscheidung von Wasser verbindet. Diefs findet in der Regel nur bei sehr schwachen Säuren statt. Das berechnete Atomgewicht der Säure ist 2712, die gefundene Zahl ist 2662. Die Purreesäure bildet nur ein einziges Salz mit Bleioxyd. Bei Anwendung von Bleiessig wurde dasselbe Salz erhalten.

Wird die Purreesäure beträchtlich über 100° erhitzt, so schmilzt sie und beginnt, wenn die Hitze noch weiter gesteigert wird, zu sublimiren. Die beste Methode, dieses Sublimat in mehr als zolllangen Krystallen zu erhalten, besteht darin, dafs man eine Quantität unreiner Säure in Dr. Mohr's Sublimationsapparat einer ziemlich starken Hitze aussetzte. Eine sehr grofse Menge der Säure wird verkohlt, allein gleichzeitig erhält man eine nicht unbeträchtliche Menge schöner, grofser Krystalle, welche vorzugsweise die untere Seite des Diaphragmas bedecken. Diese Krystalle sind keine Purreesäure mehr, sondern ein neutraler Körper, welcher Lackmuspapier nicht röthet. Er ist nur wenig in Wasser, Alkohol und Aether löslich, auch alkoholische oder saure Flüssigkeiten lösen ihn nur wenig auf. Die alkoholische Lösung giebt keinen Niederschlag mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Chlorbarium oder Chlorcalcium; mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht jedoch eine gelbe, schleimige Fällung.

I. 0,4194 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 1,045 Grm. Kohlensäure und 0,1357 Grm. Wasser.

II. 0,375 Grm. Substanz gaben 0,9339 Grm. Kohlensäure und 0,1222 Grm. Wasser.

III. 0,318 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,796 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.		II.		III.
Kohle	67,95	—	67,92	—	68,20
Wasserstoff	3,59	—	3,62	—	3,73
Sauerstoff	28,46	—	28,46	—	28,07
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Berechnete Zahlen:

13 Aeq.	Kohle	975	—	68,42
4 „	Wasserstoff	50	—	3,62
4 „	Sauerstoff	400	—	27,96
		1425	—	100,00.

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe der Formel:

$C_{13}\ H_4\ O_4$.

Die Substanz ist ziemlich schwer verbrennlich, woraus sich der Verlust an Kohle erklärt, welcher bei den beiden ersten Analysen, die mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, stattfand. Ich schlage für diesen Körper den Namen *Purrenon* vor. Er gleicht hinsichtlich seiner Bildungsweise und Eigenschaften einigermafsen dem Alizarin; beide Körper sind neutral und entstehen durch Sublimation schwach saurer Farbstoffe. Das Purrenon kann auch durch Sublimation des Bleisalzes erhalten werden. Auf dem Platinblech verbrannt, hinterläfst es keinen Rückstand.

Behandelt man die Purreesäure in der Kälte mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration, so löst sie sich dem Anschein nach ohne Zersetzung auf. Unter Mitwirkung der Wärme wird sie rasch zersetzt unter Entwickelung einer reichlichen Quantität salpetrigsaurer Dämpfe. Wird die Salpetersäure durch gelindes Abdampfen auf dem Wasserbade zur Trockne entfernt, so wird eine krystallinische Säure erhalten, welche viel löslicher ist als die Purreesäure und Haut und Papier eine tiefgelbe Farbe ertheilt. Wenn die concentrirte Lösung mit Kali neutralisirt wird, so schlägt sich ein gelbes Salz in ziemlich langen Krystallnadeln nieder. Beim Erhitzen detonirt dieses Salz, was auf die Gegenwart von Stickstoff hindeutet. Aus Mangel an Material war ich für den Augenblick verhindert, die genauere Untersuchung dieser Körper zu unternehmen, wahrscheinlich werde ich später darauf zurückkommen.

Durch Kochen mit Manganhyperoxyd wird die Purreesäure nicht verändert; auf Zusatz von Schwefelsäure jedoch findet eine Zersetzung statt, bei welcher sich Ameisensäure bildet. Beim starken Schmelzen mit Kalihydrat löst sich die Purreesäure mit scharlachrother Farbe auf; durch Neutralisiren mit einer Säure fällt eine harzartige Masse nieder.

Ich schliefse die vorliegende Notiz mit der Bemerkung, dafs, obgleich alle Angaben auf das Gegentheil hindeuten, ich dennoch in hohem Grade geneigt bin, das Purree des Handels als den Saft eines Baumes oder Strauches zu betrachten, welcher nach dem Auspressen mit Magnesia gesättigt und zur Trockne verdampft worden ist.

Analyse der Milch eines Bocks;

von *J. Schlossberger*, med. Dr.

Die Natur scheint sich nirgends mehr als bei den Organen, die zur Erhaltung der Gattung bestimmt sind, an Abweichungen vom Normal, an sogenannten Naturspielen zu gefallen. Die physiologische Raritätenkammer beherbergt in dieser Beziehung neben den sonderbarsten Zwitterbildungen an den eigentlichen Geschlechtswerkzeugen fast ebenso zahlreiche als seltsame Verirrungen der Organisation (wenn wir sie so nennen dürfen) an den Brustgenitalien. Obenan stehen die im Ganzen seltenen Fälle von milchgebenden männlichen Thieren. Die Literatur führt ein Paar Beispiele von Milchsekretion bei Männern auf; eines der wohlbeglaubigtsten und merkwürdigsten ist der von Humboldt*)

*) Reise in die Aequinoctialgegenden. Stuttg. 1815 — 19, Bd. II. S. 40.

in Amerika beobachtete Fall, wo ein Mann in der Krankheit seiner Frau deren Säugling fünf Monate lang täglich zwei- bis dreimal säugte, ohne dafs das Kind eine andere Nahrung bekam; die Milch desselben war dicht und sehr süfs. Der neueste Fall ist von Häser *) angegeben. Bei männlichen Thieren sind die Beispiele von Milchabsonderung schon häufiger; so wird solches von einem kastrirten Affen **), von einem Stier ***) mit unentwickelten Hoden, endlich von mehreren Ziegenböcken †) berichtet.

War auch in einzelnen dieser Fälle die Bedeutung des abnormen Sekrets als ächter Milch durch den Ort der Sekretion, das Aussehen und vorzüglich ihre Wirkung an Säuglingen (so besonders in Humboldts Bericht) sehr wahrscheinlich gemacht, so hatte doch in *keinem* derselben eine *mikroskopisch-chemische Prüfung* der erwähnten Absonderung Statt gefunden; es blieben also Zweifel an dem Paradoxon einer Sekretion ächter Milch aus männlichen Brustdrüsen immerhin erlaubt.

Diesen Sommer nun zeigte sich auf dem Landgute Neuhof bei Giefsen ein milchender Bock, und der Verfasser erhielt durch die gütige Aufforderung des Hrn. Professor Liebig erwünschte Gelegenheit, durch eine genauere Untersuchung die genannten Zweifel beseitigen und den fraglichen Gegenstand entscheiden zu können. Der Bock, von dem die Rede ist, ist 4 Jahre alt, und hat noch im vorigen Herbste durch Erzeugung mehrerer Böcke und Ziegen unzweifelhafte Beweise seines männlichen

*) Haeser's Archiv 1844 S. 272.

**) Stark's Archiv für Geburtshülfe IV S. 755.

***) Home lectures on comparat. anatom. Lond. 1814 Vol. III, S. 326.

†) Bechstein's Gemeinnützige Naturgeschichte Bd. I S. 420 und Froriep's Neue Notizen 1843 Nro. 551. Letztere Fälle sollen nach der Aussage eines alten Schweizers gar nicht so selten seyn, ja derselbe will einmal aus Bocksmilch Käse bereitet haben; wir werden sehen, dafs sich dieselbe hierzu sehr gut eignen müfste.

Geschlechts gegeben; Hoden und Penis sind, nach der von Dr. Bardeleben und mir vorgenommenen Untersuchung, durchaus von normaler Gröfse und Ausbildung, auch die Hörner sehr wohl entwickelt. Die zwei Euter liegen an der Stelle, wo sie sich bei den Ziegen auch befinden, und haben wohl die Gröfse einer Faust. Mit einiger Gewalt und wie es mir schien einigem Schmerz liefs sich aus ihnen eine milchähnliche Flüssigkeit ausdrücken; ihre Quantität schien an sich schon ziemlich gering zu seyn; aufserdem aber sog das Thier selbst eifrig seine Euter aus, so dafs es schwer hielt, irgend bedeutendere Quantitäten des Secrets zu gewinnen. Doch standen mir durch die Güte des Besitzers, des Herrn von Firnhaber, mehrere Unzen zu Gebot.

Die frische, durch wiederholtes Melken erhaltene, Flüssigkeit hatte durchaus die Farbe, Consistenz und den Geschmack einer guten Milch, und was merkwürdig erscheint, trotz der nächsten Nähe der Stinkorgane keinen unangenehmen Geruch oder Beigeschmack. Unter dem Mikroskop zeigten sich sehr zahlreiche *Butterkügelchen*, deren grofse Mehrzahl isolirt war, nnd die einzeln sich frei über einander hin bewegten; doch fanden sich auch, nachdem die Secretion schon mindestens vier Wochen lang bemerkt worden war, darin ziemlich feste Zusammenhäufungen von Kügelchen (wie es scheint ganz von derselben Natur wie die isolirten), eine Art corps granuleux, wie sie Donné im *Colostrum* beschreibt; sie verschwanden ebenfalls durch Aether. Aufserdem waren einige wenige Epithelialzellen eingemengt (wohl zufällig). — Die Reaction der Milch war kaum alkalisch; sie setzte bei längerem Stehen einen ziemlichen Rahm ab, zeigte aber keine grofse Neigung zum Sauerwerden.

6,771 Grm. Milch hinterliefsen beim Einäschern 0,053 Grm. einer fast rein weifsen Asche, also 0,782 pC. In 100 Theilen dieser *Asche* waren 41,6 in Wasser unlösliche, 58,4 in Wasser lösliche Salze, und zwar die gewöhnlichen der Milch. — Zur quan-

titativen Bestimmung der übrigen Milchbestandtheile wurde die von Haidlen angegebene Methode gewählt:

17,800 Milch hinterliefsen mit 3,204 Gyps erhitzt und bei 100° C. getrocknet: 5,858 festen Rückstand, worin also 2,654 *feste Milchbestandtheile,* was 14,91 pC. entspricht. — 5,514 Grm. fester (gypshaltiger) Rückstand hinterliefsen, nach der Extraction mit Aether, 5,136; 2,12 feste Milchbestandtheile (nach Abzug des Gyps) lieferten demnach 0,378 *Butter.* Der mit Aether erschöpfte Rückstand (5,136) gab an Alkohol *Milchzucker und Salze* ab, und wog nach diesem Ausziehen 4,766; hieraus berechnen sich 0,370 Milchzucker und in Alkohol lösliche Salze für 2,12 feste Milchbestandtheile. Was jetzt noch mit dem Gyps vereinigt war, bestand aus Caseïn und in Alkohol nicht löslichen Salzen, und betrug für 2,12 feste Milchbestandtheile: 1,376.

In 100 Theilen der Bocksmilch sind also:

85,09 Wasser.
14,91 feste Bestandtheile (worin 0,782 fixe Salze).

In 100 Theilen der festen Bestandtheile sind:

17,83 Butter.
17,45 Milchzucker und in Alkohol lösliche Salze.
64,71 Käsestoff und in Alkohol unlösliche Salze.

In 100 Theilen der Bocksmilch sind folglich:

85,09 Wasser.
9,66 Caseïn (mit Salzen).
2,60 Milchzucker (mit Salzen).
2,65 Butter.

Das Alkoholextract der Milch wurde noch speciell auf Milchzucker untersucht; es wurde dieser durch schwefelsaures Kupferoxyd mit Kali, und auf andere Weise entschieden nachgewiesen.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den bis jetzt bekannten Milchanalysen, so zeigt sich die Bocksmilch ausgezeichnet durch ihren *Reichthum an Käsestoff*, dagegen ist sie verhältnifsmäfsig ärmer an Butter und Milchzucker, als z. B. die Kuhmilch. Offen-

bar nähert sie sich am meisten der Ziegenmilch, deren Analysen freilich schon vor langer Zeit und wohl nach ziemlich mangelhaften Methoden gemacht wurden. Die Ziegenmilch enthält nämlich in 100 Theilen *)

	nach Boyssou		nach Luiscius		nach John
an Caseïn	5,29	—	9,12	—	10,54
„ Butter	2,99	—	4,56	—	1,17
„ Milchzucker	2,07	—	4,37	—	2,34
„ Wasser	89,28	—	81,93	—	84,93

Noch möchte dieser Fall von ächter Milchbildung bei einem entschieden männlichen Thiere für die Theorie der Secretion nicht ohne Wichtigkeit seyen; es scheint dadurch die Unabhängigkeit der Milcherzeugung von einer dem schwangern oder neu entbundenen weiblichen Thiere eigenthümlichen (puerperalen) Blutmischung dargethan, und diejenige Ansicht bestätigt, die lehrt, dafs die *Ausbildung des Secretionsorgans* für das Zustandekommen eines specifischen Sekrets *von ungleich höherem Belange* sey, als eine bestimmte Blutbeschaffenheit; in dem männlichen so gut wie in dem weiblichen Blute sind die Elemente zur Milchproduction vorhanden, das Daseyn der speciellen Drüse bedingt ihre Verarbeitung zu ächter Milch. Oder sollten wir annehmen, dafs in den milchgebenden, männlichen Thieren eine puerperale Blutmischung Statt habe, eine Blutqualität, von der ohnehin der Arzt mehr als der Chemiker eine bestimmte Vorstellung sich gebildet hat? — In einigen Wochen beginnt die Brunstzeit der Ziegen; es wird interessant seyn zu beobachten, ob etwa zu dieser Zeit, wenn die nöthige Ableitung durch die Testikel Statt findet, die Milchsekretion eine Veränderung erfährt oder gar aufhört.

---

*) Siehe die Zusammenstellung in Burdach's Physiologie Bd. III S. 148.

Darstellung der Benzoësäure;

von Dr. *John Stenhouse.*

Man mische fein gepulvertes Benzoëharz auf's innigste mit seinem gleichen Gewichte gelöschten, ebenfalls fein gepulverten Kalkes. Die Mischung wird wiederholt so lange mit Wasser ausgekocht, als sich noch benzoësaurer Kalk auflöst. Alsdann wird die filtrirte Auflösung etwa bis auf $^1/_6$ eingedampft und mit einer starken Chlorkalklösung vermischt. Die siedende Lösung wird nunmehr mittelst eines geringen Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das Sieden fortgesetzt, bis alles Chlor entwichen ist. Beim Abkühlen der Lösung schiefst die Benzoësäure in beinahe farblosen Krystallen an, indem die gröfsere Quantität des Farbstoffes durch das Chlor zerstört wurde. Die Krystalle enthalten jedoch immer noch eine harzartige Materie, von welcher sie aber mit Leichtigkeit durch wiederholte Krystallisation aus kleinen Mengen siedenden Wassers gereinigt werden können. Ein wenig Thierkohle kann mit Vortheil zur Entfernung der letzten Spuren färbender Stoffe angewendet werden.

Es leuchtet ein, dafs das beschriebene Darstellungsverfahren nur eine Vereinigung der von Scheele und Liebig vorgeschlagenen Methoden ist.

Analyse einer thierischen Concretion;

von *F. Wöhler.*

Klaproth *) hat unter dem Namen *Belugenstein* eine thierische Concretion analysirt, über deren Ursprung Pallas in seiner Reise folgende Nachrichten mittheilt: »Auf den Fischereien am Caspischen Meere wird in den gröfseren Hausen (Acipenser Huso) nicht selten der sogenannte Belugenstein gefunden, der unter den russischen Hausmitteln in grofsem, wiewohl unverdientem Ansehen steht. Nach dem Bericht der Fischer findet sich dieser Stein stets in einer von den Hölen, die bei der Afteröffnung, durch welche der Fisch den Unrath und die Eier ausläfst, auf jeder Seite am Gedärm zu sehen sind. Auch in den gröfseren Stören kommen diese Steine zuweilen vor. Man findet sie von einer bis zu drei, ja bis zu 7 Unzen Gewicht. Ihre Gestalt ist verschieden, bald oval, bald ziemlich platt und etwas eingebogen. Ihre Farbe ist knochenweifs, in ihrem Bruch zeigen sie lauter glänzende, spathartige Strahlen, welche von der Oberfläche einwärts gehen.« An einer andern Stelle heifst es: »Er liegt in demjenigen rothen, drüsenhaften Fleische verborgen, welches auf dem hinteren Theile des Rückgraths anliegt und bei den Fischen die Stelle der Nieren vertritt, innerhalb einem besonderen Häutchen, welches das Innere des gedachten drüsigten Theiles einnimmt.« Aus diesen Angaben kann man vermuthen, dafs dieser Stein eine Concretion der Harnwege bei diesen Fischen ist.

---

*) Beiträge VI S. 218.

Klaproth fand darin:

Phosphorsauren Kalk	71,5
Wasser und Eiweifs	26,0
Schwefelsauren Kalk	0,5
	98,0.

Mehrere solcher Steine befinden sich im Königl. Museum zu Berlin. Ihre sehr krystallinische, ungemengte Beschaffenheit zeigt, dafs sie aus einer bestimmt proportionirten Verbindung bestehen; schon aus physiologischem Gesichtspunkt schien es mir der Mühe werth zu seyn, zu untersuchen, welche diese ist, indem das gewöhnliche, im Thierkörper vorkommende phosphorsaure Kalksalz stets unkrystallisirt vorkommt. J. Müller hatte die Güte, mich mit Material zu versehen, wahrscheinlich von demselben Exemplar, welches Klaproth untersucht hat.

Unter dem Mikroskop zeigen sich feine Splitter von dieser Concretion vollkommen durchsichtig, farblos und homogen. Beim Erhitzen werden sie undurchsichtig, weifs, unter Verlust von reinem Wasser. Beim Glühen schwärzen sie sich schwach, unter Entwickelung empyreumatischer Producte. Vorm Löthrohr sind sie schmelzbar, wodurch sich dieses Kalksalz wesentlich von der gewöhnlichen Knochenerde unterscheidet. Von Salzsäure wird diese Concretion, ohne alle Gasentwickelung, sehr leicht aufgelöst, mit Hinterlassung einer organischen Substanz von dem Umfang und der Form des angewandten Stücks, die jedoch äufserst weich und aufgequollen ist und nach dem Trocknen nicht mehr als 0,74 pC. betrug. Fällt man die Lösung mit Ammoniak, so bleibt phosphorsaures Ammoniak aufgelöst, ebenfalls eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dieser Substanz und der Knochenerde. Sie enthält weder Talkerde, noch ein Alkali.

Beim Glühen verlor diese Concretion 27,0 Procent an Gewicht.

Im gepulverten Zustand längere Zeit bis zu 200° erhitzt, verlor sie 19,93 pC. Wasser.

Die quantitative Bestimmung der Kalkerde geschah auf die Weise, dafs die Concretion in einem Gemische von Alkohol und Salzsäure aufgelöst, die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt und der gefällte Gyps mit Alkohol ausgewaschen und geglüht wurde. Durch Schmelzen mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons wurde sie nur unvollständig zersetzt. Auch die Knochenerde läfst sich auf diese Weise nicht vollständig zersetzen. Die Phosphorsäure wurde aus dem Verlust bestimmt.

1,882 Grm. Concretion gaben 1,444 Grm. Gys, entsprechend 31,66 pC. Kalkerde.

Diefs giebt für 100 Theile der Concretion:

			berechnet nach $\dot{Ca}_2\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 5\,\dot{H}$
Phosphorsäure	41,34	—	41,57
Kalkerde	31,66	—	32,48
Wasser	26,26	—	25,95
Organische Materie	0,74		

Diese Concretion besteht also aus sogenanntem neutralem phosphorsauren Kalk mit 5 At. Wasser $= \dot{Ca}_2\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 5\,\dot{H}$, während die gewöhnliche Knochenerde $= \dot{Ca}_8\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}_3$ oder wohl richtiger $= \dot{Ca}_2\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 2\,\dot{Ca}_3\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}$ ist. $^1/_5$ des Wassers entweicht erst, wie aus dem Glühverlust und der Quantität der organischen Materie hervorgeht, bei Glühhitze. Das gewöhnliche Kalksalz von dieser Sättigungsstufe ist bekanntlich $= \dot{Ca}_2\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 4\,\dot{H}$ und enthält nur 21,9 pC. Wasser. Es wäre die Frage, ob nicht auch die Knochen jener Fische, statt der gewöhnlichen Knochenerde, dieses *Kalksalz* enthielten.

Berichtigungen.

Band L S. 375 Z. 12 von oben (in der Abhandlung von Will und Fresenius) lese man: »kranker« statt: trockner.

Band L S. 243 Z. 6 von oben (in der Abhandlung von Rochleder) lese man: »in Essigsäure unlöslich«, statt: in Essigsäure löslich.

Band L S. 414 Z. 17 von oben (in der Abhandlung von Poleck) lese man: »0,331« statt: 0,370.

Ebendaselbst Z. 6 von unten lese man: »0,3654« statt: 0,388.

Ebendaselbst S. 415 Z. 1 von oben lese man: »0,197« statt: 0,209.

Band LI S. 276 Z. 1 von unten (in der Abhandlung von Muspratt) lese man: »Bd. XLV S. 29« statt Bd. XL.

Druck von *C. Lichtenberger* in *Giefsen.*

Ausgegeben am 7. September 1844.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des | und | des

Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.
Band LII.

Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.
Band LXXXVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1844.

Inhaltsanzeige des LIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

A) Physik.

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

b) Metalloide.

c) Metalle.

d) Organische Säuren und Basen.

Drittes Heft.

Seite

e) Indifferente Stoffe.

f) Thierchemie.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LII. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über die Constitution des ätherischen Oels des schwarzen Senfs;

von Dr. *Heinrich Will**).

(Der philosophischen Fakultät der Ludwigs-Universität zu Giefsen zur Erlangung der Venia legendi vorgelegt.)

Das ätherische Senföl gehört bekanntlich, sowie das Bittermandelöl, zu der merkwürdigen Klasse von organischen Verbindungen, die in den Samen oder den Pflanzentheilen, woraus man sie gewinnt, nicht fertig gebildet vorhanden sind, sofern sie nämlich daraus durch Ausziehen oder Destillation mit Weingeist oder auch, nach vorhergegangenem Erhitzen der Samen, durch Destillation mit Wasser nicht isolirt werden können.

Die Verbindung, die man durch Destillation des schwarzen Senfs, nach vorhergegangener Maceration des Samens mit kaltem Wasser, erhält, ist ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach eine der merkwürdigsten, welche die organische Chemie aufzuweisen hat; sie unterscheidet sich wesentlich von den meisten der übrigen bekannten ätherischen Oele durch

*) Ich halte es für meine Pflicht hier zu erwähnen, dafs die vorliegende Arbeit schon vor mehreren Jahren von mir gemeinschaftlich mit Dr. Varrentrapp begonnen wurde; durch anderweitige Arbeiten war indessen mein Freund verhindert, ferneren Antheil daran zu bethätigen, wefshalb ich, nach genommener Rücksprache mit ihm, nicht zögere die Verantwortlichkeit für die mitgetheilten Thatsachen und Schlufsfolgerungen allein zu übernehmen. W.

ihren Stickstoffgehalt und durch ihren bedeutenden Schwefelgehalt, welches letztere Element nahezu ein Drittel ihres Gewichtes beträgt. In allen bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten ätherischen Oelen, die von der Pflanzenfamilie der Cruciferen geliefert werden, hat man diesen Schwefelgehalt und auch Stickstoffgehalt wieder gefunden; obwohl es, mit Ausnahme des Meerrettigöls, für keines derselben mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, ob sie mit dem Senföl ihrer Zusammensetzung nach identisch sind. Simon *) hat es wahrscheinlich gemacht, dafs das ätherische Oel des Löffelkrautes *(Cochlearia officinalis)* mit dem Senföl identisch ist, indem er damit eine der Ammoniakverbindung des Senföls entsprechende Verbindung darstellte. Diese Wahrscheinlichkeit wird fast zur Gewifsheit durch die von Hubatka **) ausgeführten Analysen des Meerrettigöls, woraus hervorgeht, dafs aus den Wurzeln der *Cochlearia Armoracia* das nämliche Oel gewonnen werden kann, welches sich unter Mitwirkung von Wasser aus gewissen Bestandtheilen des schwarzen Senfsamens erzeugt.

Aufser den Cruciferen kennen wir noch mehrere andere Pflanzenfamilien, die schwefelhaltige ätherische Oele liefern. So erhält man durch Destillation der Zwiebeln der Alliaceen schwefelhaltige Oele, von denen in der neuesten Zeit das des Knoblauchs von Wertheim einer ausführlichen, von dem schönsten Erfolg gekrönten Untersuchung unterworfen worden ist. Die Oele der letztgenannten Pflanzenfamilie scheinen, wenn man nämlich das Knoblauchöl als den Typus derselben betrachtet, stickstofffrei zu seyn; das nämliche gilt von den Oelen, welche man bei der Destillation der Gummiharze gewisser Umbelliferen (Asa foetida, Sagapen [?]), sowie der weiblichen Blüthen des Hopfens gewinnt.

Die Untersuchungen über diejenige Klasse von ätherischen Oelen, oder richtiger vielleicht, von flüchtigen ölartigen Verbin-

*) Poggendorff's Annal. Bd. L. S 377.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 153.

dungen, die nicht fertig gebildet in den Pflanzen vorhanden sind, woraus sie erhalten werden, lassen sich in zwei scharf geschiedene Abtheilungen bringen. Die eine Abtheilung beschäftigt sich mit der Frage der Entstehung dieser flüchtigen Verbindungen, mit der Aufsuchung der Körper, welche zu ihrer Bildung beitragen; die andere Abtheilung hat die Untersuchung der schon gebildeten Verbindung, ihre chemische Constitution im Auge.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die letztere dieser Fragen für das sogenannte ätherische Oel des Samens des schwarzen Senfs wo nicht zu lösen, doch einer Beantwortung zu unterwerfen.

Die ersten analytischen Versuche über das Senföl, welche der Erwähnung verdienen, rühren von Dumas und Pelouze her *). Sie unterwarfen das reine Oel der Elementar-Analyse, mittelten das specifische Gewicht seines Dampfes aus und entdeckten die merkwürdige Verbindung des Oels mit Ammoniak, deren Charakter als organische Basis sie jedoch übersahen.

Einige spätere Angaben von Robiquet und Bussy **) beziehen sich auf den Siedpunct des Oels, auf sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande und auf sein Verhalten zu einigen Agentien. Sie beobachteten bei diesen Versuchen, dafs Quecksilberoxyd der Verbindung des Senföls mit Ammoniak den Schwefel entziehe, und dafs dabei eine syrupartige Substanz erhalten werde, die alle Eigenschaften einer starken Salzbasis besitze. Bei einer Reihe analoger Versuche mit dem Senföl selbst, entdeckte Apotheker Simon in Berlin, dafs bei der Behandlung des Oels mit frisch gefälltem Bleioxyd, neben Schwefelblei, eine krystallinische Substanz gebildet werde, die von ihm den Namen *Sinapolin* erhalten hat. Ich komme weiter unten hierauf zurück.

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LIII. S. 181. und Annal. d. Pharm. Bd. X. S. 324.

**) Journ. de Pharm. T. XXVI. p. 110.

Das ätherische Senföl, welches das Material zu der nachstehenden Arbeit abgab, war zum gröfsten Theil von Hrn. Apotheker Zeise in Altona bezogen, welcher dasselbe in grofsem Mafsstabe aus dem Samen des schwarzen Senfs gewinnt. — Es ist im rohen, frisch dargestellten Zustande meist hellcitronengelb, das Licht stark brechend, von dem jedem Chemiker bekannten äufserst heftigen Geruch; die geringste Menge seines Dampfes reizt die Augen stark zum Thränen. Nach längerem Stehen wird das Oel, auch in wohlverschlossenen Flaschen, dunkler, bisweilen braungelb.

Durch Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium und Rectification des abgegossenen Oels in einem gläsernen Destillirapparate erhält man es farblos, vollkommen wasserhell. Bleibt dieses wasserhelle und wasserfreie Oel längere Zeit (z. B. zwei bis drei Jahre) in einem gut verschlossenen Glase, dem Tageslichte ausgesetzt, so wird es nach und nach dunkler, fast braungelb, und an den Wänden und auf dem Boden des Gefäfses scheidet sich ein orangegelber Körper ab, der auch unter dem zusammengesetzten Mikroskope betrachtet, nichts Krystallinisches erkennen läfst. Es hatten sich von anderthalb Unzen Oel nur etwa 0,200 Grm. dieser Substanz abgeschieden; die damit zur Ausmittelung seiner Natur vorgenommenen Versuche werden weiter unten beschrieben werden.

Das specifische Gewicht des reinen Senföls ist nach meinen Versuchen = 1,009 — 1,010 bei 15°. — Dumas und Pelouze fanden es = 1,015 bei 20°.

Die Herren Robiquet und Bussy führen an, dafs man durch mehrstündiges Erhitzen des Senföls bei 100° ein farbloses, schwach ätherartig riechendes Oel abdestilliren könne, das sich nicht mit Wasser mische, demselben aber einen süfslichen Geschmack ertheile. Nach den nämlichen Chemikern soll das Senföl bei 110° in's Sieden kommen, und der Siedpunct alsdann bis zu 155° steigen. Das zuerst Uebergegangene siede alsdann schon

bei 90°, und bei 120° destillire ein farbloses Oel von 0,986 specifischem Gewicht; das zwischen 130 — 155° übergehende Oel sey stark gefärbt und von einem specifischen Gewicht = 1,009. — Ich beobachtete bei Wiederholung dieser Versuche einen durchaus stationären Siedpunct des Senföls, das übergehende Oel ist vollkommen farblos; in der Retorte hinterbleibt eine geringe Menge einer schwarzbraunen, harzartigen Materie. Höchstwahrscheinlich finden diese verschiedenen Angaben darin eine Erklärung, dafs das Senföl, mit welchem Robiquet und Bussy ihre Versuche vornahmen, mit einem anderen, schwefelfreien Oel gemischt, also nicht vollkommen rein war.

Die Herren Dumas und Pelouze geben den Siedpunct des Senföls zu 143° an; ich fand ihn wiederholt bei 148° C., der höchste von Robiquet und Bussy beobachtete Siedpunct ist bei 155°.

Der Lichtbrechungs-Coefficient des Senföls ist, mittelst eines von Müller construirten, höchst einfachen Apparats bestimmt = 1,516.

Für die Zusammensetzung des Senföls gaben Dumas und Pelouze die nachstehenden Zahlen, wonach das Oel sauerstoffhaltig wäre:

	gefunden		Aequiv.		berechnet
Kohlenstoff	49,98	—	16	—	49,84
Wasserstoff	5,02	—	10	—	5,09
Stickstoff	14,45	—	2	—	14,41
Sauerstoff	10,30	—	$^5/_2$	—	10,18
Schwefel	20,25	—	$^5/_2$	—	20,48
	100,00.				100,00.

Löwig *) fand indessen zuerst, bei Wiederholung der Schwefelbestimmung, dafs das Senföl um nahezu 12 pC. Schwefel

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. XVIII. S. 127.

mehr enthalte, als Dumas und Pelouze gefunden haben. Er schlofs daraus, dafs das Oel sauerstofffrei sey, was auch durch die nachfolgenden Analysen seine Bestätigung findet.

I. 0,323 rectificirtes Senföl gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,582 Kohlensäure und 0,1525 Wasser.

II. 0,230 gaben 0,411 Kohlensäure.

Diese Verbrennung wurde versuchsweise mit Quecksilberoxyd, statt des Kupferoxyds vorgenommen, um die Bildung von schwefliger Säure zu verhindern. Die Wasserstoffbestimmung ging natürlich hierbei verloren.

0,2895 gaben, nach der von Varrentrapp und mir beschriebenen Methode, 0,6565 Platinsalmiak = 14,30 pC. Stickstoff; an mettallischem Platin wurde hieraus erhalten : 0,926 = 14,12 pC. Stickstoff.

I. 0,617 Grm. gaben, durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, 1,436 schwefelsauren Baryt = 32,11 pC. Schwefel.

II. 0,428 Grm. gaben, mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt in einer Röhre erhitzt, 0,987 schwesauren Baryt = 31,81 pC. Schwefel *).

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich für die Zusammensetzung des ätherischen Senföls in 100 Theilen (das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75 angenommen) :

---

*) Löwig erwähnt, dafs sich der Schwefel des Senföls mittelst Salpetersäure nicht vollständig in Schwefelsäure überführen lasse, wofür auch allerdings die unrichtigen Bestimmungen der Herren Dumas und Pelouze sprechen. Diefs gelingt indessen doch ohne Verlust, wenn man das in einem Glaskügelchen mit fein ausgezogener Spitze enthaltene Oel vorsichtig in einem Kolben mit sehr langem und engem Halse, den man während der Oxydation kalt erhält, mit sehr starker, rauchender Salpetersäure behandelt. Bei Anwendung der von Löwig vorgeschlagenen Mischung von Salpeter mit kohlensaurem Baryt, ist man aber jedenfalls sicherer, eine vollständige Oxydation zu erlangen.

	I.		II.
Kohlenstoff	49,11	—	48,68
Wasserstoff	5,24	—	—
Stickstoff	14,12	—	14,12
Schwefel	32,11	—	31,81

Mit Zugrundelegung der unten angeführten Bestimmung der Dampfdichte, die mit der von Dumas und Pelouze ausgeführten übereinstimmt, so wie der Zusammensetzung der Ammoniakverbindung des Senföls, berechnet sich für letzteres die nachstehende rationelle Formel :

				in 100 Theilen :
8	Aeq. Kohlenstoff	600,00	—	48,37
5	„ Wasserstoff	62,39	—	5,03
1	„ Stickstoff	175,82	—	14,17
2	„ Schwefel	402,33	—	32,43
1	„ Senföl	1240,54	—	100,00.

Die Ausmittelung des specifischen Gewichtes des Senfölgases gab nämlich die folgenden Daten :

Temperatur der Luft	20° C.
Barometerstand	330'''.
Gewicht des Ballons mit trockner Luft .	57,6415 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf . . .	58,2482 „
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	170,6° C.
Capacität des Ballons	374 C. C.
Zurückgebliebene Luft	0
Gewicht des Litres Senföldampf =	4,602 Grm.

Specifisches Gewicht des Senföldampfes = 3,54.

Dumas und Pelouze fanden als Dampfdichte die Zahl: 3,40, die von der obigen kaum abweicht; die nach obiger Formel berechnete Dichtigkeit stimmt mit beiden Versuchen so nahe als möglich überein; sie läfst ferner keinen Zweifel über das wahre Atomgewicht des Oels. Man hat nämlich :

8	Vol.	Kohlenstoffdampf	6,7424
10	"	Wasserstoffgas	0,6880
2	"	Stickgas	1,9520
2	"	Schwefelgas	4,4361

$$\frac{13,8185}{4} = 3,47.$$

Das Atom des Senföls entspricht demnach, wie das der meisten flüchtigen organischen Verbindungen, vier Volumen Dampf.

Verhalten des Senföls zu Ammoniak.

Vermischt man Senföl mit dem drei- bis vierfachen Volum starken wässerigen Ammoniaks, so verschwindet nach und nach der Geruch des Senföls, indem sich die von Dumas und Pelouze entdeckte, merkwürdige krystallinische Verbindung bildet. Die Mischung erstarrt nämlich nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, die nach dem Abtropfen der von ihr eingeschlossenen Flüssigkeit schon vollkommen rein und weifs ist. Rascher noch erhält man die Krystalle, wenn man in das Gemische Ammoniakgas bis zur vollkommenen Sättigung einleitet.

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefert, nach dem Verdampfen zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, Kochen mit Thierkohle und Filtriren, eine fast wasserhelle Flüssigkeit, die sich bis zum letzten Tropfen in Krystalle verwandeln läfst. Das rohe, nicht rectificirte Senföl enthält meistens eine geringe Menge einer nicht flüchtigen, bei der Destillation harzähnlich zurückbleibenden Materie, die mit dem Ammoniak keine Verbindung eingeht. Versäumt man diese Substanz durch Behandlung mit Thierkohle aus der Mutterlauge der eben erwähnten krystallinischen Verbindung zu entfernen, so werden die letzten Krystallisationen nicht vollkommen rein, die Krystalle selbst jedoch weit ausgebildeter in ihrer Form, als sie aus einer rein wässerigen Auflösung anschiefsen.

Diese krystallinische Verbindung ist das einzige Product der Einwirkung des Ammoniaks auf das Senföl. Sie ist viel leichter löslich in heifsem Wasser, als in kaltem, auch löst sie sich in Alkohol und Aether. Dumas und Pelouze geben an, dafs ihre Auflösung durch kein Reagens getrübt werde; sie hielten die Verbindung ihren Versuchen nach für einen indifferenten, oder vielmehr den Amiden analogen Körper, sie verhält sich indessen in jeder Hinsicht wie eine organische Base, insofern sie mit den Chloriden gewisser Metalle (Platin, Quecksilber), so wie auch mit gasförmiger Salzsäure Verbindungen eingeht. Ich stehe defshalb nicht an für diesen Körper, mit Rücksicht auf seinen Schwefelgehalt, seine Bildungweise und seinen Charakter, statt der bisherigen Bezeichnung »Senfölammoniak«, vorschlagsweise den vielleicht geeigneteren Namen *Thiosinammin* in Anwendung zu bringen.

Das Thiosinammin ist im reinen Zustande geruchlos, es schmeckt jedoch anhaltend und rein bitter: seine Auflösungen reagiren gegen Pflanzenfarben nicht merklich alkalisch. Die Form der Krystalle, namentlich der aus einer nicht ganz farblosen Flüssigkeit erhaltenen, kommt, nach einer gütigen Bestimmung von Prof. Müller, ganz mit der des ameisensauren Baryts überein; sie ist gebildet durch die Säulenflächen g des ein und einaxigen Krystallsystems und der Fläche f. Manchmal sind die stumpfen Kanten der Säule noch durch die gerade Endfläche b abgestumpft.

Das Thiosinammin schmilzt noch unter der Siedhitze des Wassers (bei 70° nach Dumas und Pelouze) zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne dabei an Gewicht zu verlieren; es ist jedoch nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure geht es keine festen Verbindungen ein, wenigstens erhielt ich keine Krystalle beim freiwilligen Verdampfen der mit den verdünnten Säuren vermischten

Salzbase. Auch bei Behandlung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff erleidet es keine Gewichtsänderung.

Die Herren Dumas und Pelouze haben auch das Thiosinammin der Elementaranalyse unterworfen; in Folge eines Fehlers in der Schwefelbestimmung glaubten sie jedoch, so wie bei dem Senföl selbst, dafs es sauerstoffhaltig sey. Sie fanden nämlich nachstehende procentische Zahlen *).

	gefunden		At.		berechnet
Kohlenstoff	42,75	—	16	—	42,43
Wasserstoff	6,90	—	16	—	6,93
Stickstoff	24,62	—	4	—	24,54
Sauerstoff	8,89	—	$^{5}/_{2}$	—	8,66
Schwefel	16,84	—	$^{5}/_{2}$	—	17,44

Seitdem von Löwig durch die genauere Bestimmung des Schwefels in dem Senföl selbst nachgewiesen worden ist, dafs es keinen Sauerstoff enthalte, vermuthete man, dafs auch seine Ammoniakverbindung sauerstofffrei sey, welche Vermuthung durch die nachstehenden Analysen ihre Bestätigung findet.

0,419 Grm. der geschmolzenen Base gaben 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,2605 Grm. Wasser.

Die sogenannte qualitative Methode der Stickstoffbestimmung lieferte ein Gasvolum = 2802, worin 552 Vol. Stickgas auf 2250 Kohlensäure enthalten waren, also 1 Vol. des ersteren auf 4 Vol. der letzteren **).

0,438 Grm. gaben, mit concentrirter Salpetersäure zersetzt und mit Chlorbarium gefällt, 0,8415 Grm. schwefelsauren Baryt. Bei einem zweiten Versuch, den Schwefel mittelst Salpeter und

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LIII. S. 181.

**) Ich erwähne hier, dafs diese, so wie einige der folgenden Stickstoffbestimmungen, noch zu einer Zeit angestellt wurden, wo die von Varrentrapp und mir beschriebene Methode noch nicht bekannt war.

kohlensaurem Baryt zu bestimmen, entstand eine heftige Explosion, bei welcher die Verbrennungsröhre zertrümmert wurde.

Auf 100 Theile berechnet, führen die obigen Bestimmungen zu nachstehenden Zahlen :

Kohlenstoff	40,74
Wasserstoff	6,91
Stickstoff	23,88
Schwefel	26,50
	98,03.

Zur Ausmittelung des Atomgewichtes wurden 0,442 Grm. gepulvertes Thiosinammin in einer Kugelröhre mit trocknem salzsaurem Gas gesättigt, bis auch beim gelinden Schmelzen keine Gewichtszunahme mehr Statt fand. Es wurden so 0,247 Grm. Salzsäure aufgenommen. Das aus dieser Bestimmung abgeleitete Atomgewicht des Thiosinammins = 1584 ist zwar etwas zu hoch; die Verbindung ist indessen nicht sehr stabil, denn schon mit (feuchter) Luft in Berührung stöfst sie salzsaure Dämpfe aus. Die nachfolgenden Analysen der Platinchlorid- und Quecksilberchloridverbindung zeigen jedoch zur Genüge, dafs das Thiosinammin nach folgender Formel zusammengesetzt ist, nämlich:

				berechnet
8 Aeq.	Kohlenstoff	600,00	—	41,27
8 „	Wasserstoff	100,00	—	6,88
2 „	Stickstoff	351,64	—	24,18
2 „	Schwefel	402,34	—	27,67
1 Aeq.	Thiosinammin	1453,98	—	100,00.

Das Thiosinammin ist demnach entstanden, indem sich einfach gleiche Aequivalente Senföl und Ammoniak vereinigt haben:

$$C_8\ H_5\ N\ S_2 + N\ H_3 = C_8\ H_8\ N_2\ S_2.$$

Thiosinammin und Platinchlorid. — Fällt man eine mit Salzsäure versetzte Auflösung von Thiosinammin mit Platinchlorid,

so erhält man gelbrothe Niederschläge, die jedoch, je nach der Bereitungsweise, nicht immer von gleicher Zusammensetzung sind. Einen schön krystallinischen Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhält man nur dann, wenn das Thiosinammin mit salzsaurem Gas gesättigt und die Auflösung mit Platinchlorid kalt gefällt wird. Die Auflösung des Platins darf wohl etwas freie Salzsäure, aber keine Salpetersäure enthalten. Die reine Platinverbindung der Base schmilzt leicht, unter Schwärzung; es bleibt beim stärkeren Erhitzen Schwefelplatin, das sich bei anhaltendem Glühen unter Luftzutritt in schweflige Säure und in Platin zersetzt, welches letztere fast silberweifs zurückbleibt.

I. 0,7532 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,2282 Grm. metallisches Platin = 30,29 pC.

II. 0,303 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,094 Grm. Platin = 31,02 pC.

0,530 Grm. von derselben Verbindung gaben, durch Glühen mit Aetzkalk in einer Röhre zersetzt, 0,729 Chlorsilber = 33,92 pC. Chlor.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
8 Aeq. Kohlenstoff		600,00	14,90		
9 „	Wasserstoff	112,50	2,79		
2 „	Stickstoff	351,64	8,73		
2 „	Schwefel	402,34	9,99		
3 „	Chlor	1327,95	32,97	33,90	
1 „	Platin	1233,50	30,62	30,29	31,03
		4027,93	100,00.		

$= C_8\ H_8\ N_2\ S_2,\ Cl\ H + Pt\ Cl_2$.

Die in der Wärme oder mit einer blofs mit Salzsäure und Platinchlorid versetzten Auflösung des Thiosinammins bereiteten

Verbindungen gaben immer einen bedeutend gröfseren Platingehalt, nämlich 37,51 — 40,07 — 40,60 und 43,5 pC.; ferner 18,9 — 20,0 pC. Chlor, 16,8 pC. Kohlenstoff und 1,72 pC. Wasserstoff. Diefs sind Verhältnisse, die sich mit der Zusammensetzung des Thiosinammins nicht in Einklang bringen lassen; es ist wahrscheinlich, dafs die Base durch Platinchlorid eine Zersetzung erleidet.

Thiosinammin und Quecksilberchlorid. — Fällt man eine salzsaure Auflösung des Thiosinammins mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen weifsen, käsigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag, der nur mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen werden darf. Man prefst ihn zwischen Filtrirpapier stark aus und trocknet ihn in gelinder Wärme, oder besser im leeren Raum. Die so bereitete Verbindung gab bei der Analyse nachstehende Zahlen :

0,9205 Grm. gaben 0,263 Kohlensäure.

1110 Vol. eines durch Verbrennung mit Kupferoxyd erhaltenen Gasgemenges enthielten 223 Vol. Stickgas und 887 Vol. Kohlensäure. Das Chlor und das Quecksilber wurden in den folgenden Versuchen bestimmt durch Fällen des letzteren aus der essigsauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff und des ersteren aus der vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit mittelst salpetersaurem Silberoxyd.

0,877 Grm. gaben 0,7545 Grm. Chlorsilber und 0,614 Grm. Schwefelquecksilber.

0,7215 Grm. gaben 0,508 Grm. Schwefelquecksilber.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs auf 4 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Quecksilber in der Verbindung enthalten sind. Nimmt man das Atomgewicht des Thiosinammins so hoch an, als es aus der Platinverbindung und dem salzsauren Salze gefunden wurde, so ergiebt sich für die Verbindung mit Sublimat die nachstehende Formel :

		berechnet		gefunden I.	II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	600,00 —	7,33 —	7,92	
8 „	Wasserstoff	100,00 —	1,26 —	—	
2 „	Stickstoff	351,64 —	4,23 —	4,64	
2 „	Schwefel	402,34 —	4,84 —	—	
4 „	Chlor	1770,61 —	21,36 —	21,22	
4 „	Quecksilber	5063,30 —	61,08 —	60,40 —	60,74
		8287,89	100,00.		

$= C_8 \; H_8 \; N_2 \; S_2 + 4 \; Hg \; Cl.$

Eine wässerige Auflösung des Thiosinammins löst in der Wärme frischgefalltes Chlorsilber in reichlicher Menge auf; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchicht, indem eine Verbindung der Base mit Chlorsilber niederfällt, welche indessen ihrer weichen, terpentinartigen Beschaffenheit halber sich nicht zur Analyse eignet.

Versetzt man eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von Thiosinammin, so verschwindet die blaue Farbe der ersteren, ohne dafs Trübung eintritt; auf Zusatz von Weingeist scheidet sich alsdann eine hellblaue flockige Verbindung ab.

Eine Auflösung von Eisenchlorid verliert, auf Zusatz von hinreichend Thiosinammin, nach und nach ihre gelbe Farbe und ihre saure Reaction; erhitzt man nun zum Sieden, so fällt ein flockiger Niederschlag zu Boden.

Erhält man Barytwasser mit Thiosinammin längere Zeit im Sieden, so bildet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, und die Flüssigkeit enthält eine reichliche Menge von Schwefelbarium. Es entweicht hierbei nur äufserst wenig Ammoniak, und dieses erst, wenn das Barytwasser durch das Einkochen concentrirter wird. Durch Einleiten von Kohlensäure in die erwärmte Flüssigkeit, läfst sich aller Baryt entfernen, und man erhält beim Verdampfen des Filtrats einen Syrup, der äufserst

bitter schmeckt, kaum alkalische Reaction gegen Pflanzenfarben zeigt, sonst aber alle Eigenschaften einer schwachen organischen Basis besitzt. Ich habe diesen Körper bis jetzt noch keiner näheren Untersuchung unterwerfen können, er scheint mir aber keineswegs mit einer der in dem Nachfolgenden beschriebenen Basen identisch zu seyn.

Verhalten des Thiosinammins gegen Blei- und Quecksilberoxyd.

Robiquet und Bussy haben, wie schon Eingangs dieser Abhandlung erwähnt ist, gefunden, dafs die Verbindung des Senföls mit Ammoniak, bei Behandlung mit Quecksilberoxyd, seinen ganzen Schwefelgehalt an das Metall des letzteren abtrete, und dafs das Schwefelquecksilber und überschüssige Quecksilberoxyd alsdann mit einer nicht krystallisirbaren, organischen Substanz gemengt sey, welche ganz den Charakter einer Salzbasis besitze.

Simon nahm die Entschwefelung des Thiosinammins mit Bleioxydhydrat vor und erwähnt, dafs sich neben dem syrupartigen Körper noch ein zweiter, aber fester bilde, der ebenfalls basische Eigenschaften habe; dieser letztere soll in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich seyn.

Reibt man, nach der Vorschrift von Robiquet und Bussy, trockenes Thiosinammin mit fünf Theilen Quecksilberoxyd zusammen, so tritt, unter Erwärmung, augenblickliche Zersetzung ein, indem die Masse flüssig und schwarz wird. Dasselbe tritt ein mit Bleioxyd oder Bleioxydhydrat. Zieht man die schwarze Masse mit Aether aus, so erhält man beim Verdampfen des Aethers eine syrupartige Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften einer starken Basis besitzt. Der Rückstand ist reines Schwefelquecksilber, oder wenn man Bleioxyd zur Entschwefelung angewendet hat, reines Schwefelblei, gemengt mit dem überschüssigen Oxyd. Er enthält nämlich weder kohlensaures Bleioxyd, noch Schwefelcyanblei. Kocht man das Schwefelblei, nach der Behandlung mit Aether, mit Wasser aus, so löst sich im Wasser,

in dem Fall, wo man nicht sorgfältig ausgewaschenes Bleioxydhydrat genommen hat, etwas basisches essigsaures Bleioxyd auf, welches von Simon wahrscheinlich für eine zweite organische Base gehalten wurde. Bei Anwendung von Quecksilberoxyd oder von völlig reinem Bleioxyd bemerkt man kein weiteres Product.

Am leichtesten stellt man sich diesen basischen Körper, für welchen ich den Namen *Sinammin* vorschlage, in folgender Weise dar : Man zerreibt festes Thiosinammin mit einem Brei von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat und erwärmt die Masse im Wasserbade so lange, bis eine mit mehr Wasser angerührte und abfiltrirte Probe auf Zusatz von Kali und frischem Bleioxyd sich nicht mehr schwärzt. Nach vollendeter Zersetzung wird die Masse mit Wasser, nachher mit Alkohol in der Wärme ausgezogen. Die letzten Antheile des Sinammins werden von dem Schwefelblei hartnäckig zurückgehalten, wefshalb wiederholtes Auskochen nothwendig ist.

Man verdampft nun im Wasserbade, wo ein farbloser, dickflüssiger Syrup zurückbleibt, in welchem sich bei mehrmonatlichem Stehen ausgebildete, harte, glänzende Krystalle erzeugen. Man nimmt sie vorsichtig heraus und befreit sie so gut als möglich durch gelindes Pressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden syrupartigen, sehr klebrigen Masse.

Die so erhaltenen Krystalle des Sinammins bilden vierseitige Säulen des ein- und eingliedrigen Systems; der spitze Winkel der Säule ist ungefähr 36°, die Axe der vertikalen Säule macht mit der grofsen Diagonale der Fläche c einen Winkel von 72°, mit der kleinen Diagonale aber einen Winkel von 86°.

Diese Krystalle sind das Hydrat des Sinammins; läfst man sie im leeren Raum über Schwefelsäure einige Zeit stehen, so verlieren sie ihren Glanz; beim Erwärmen auf 100° schmelzen sie und geben Wasser ab; beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse, indem sie undurchsichtig, schwach krystallinisch

wird. An der Luft zieht sie ihren ganzen Wassergehalt wieder an.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden folgende Versuche angestellt.

I. 0,6489 der lufttrocknen, krystallisirten Base verloren bei 100° — 0,0614 Wasser = 9,46 pC.

II. 0,5925 verloren in derselben Weise 0,0545 = 9,21 pC.

Nach 24stündigem Stehen betrug der Verlust nur noch 0,0285 Grm. und nach 48 Stunden 0,005 Grm., wobei das Sinammin wieder vollkommen fest und krystallinisch war.

Das syrupartige Sinammin ist ein Gemenge der wasserfreien Base mit weniger Wasser, als dem obigen Hydrat entspricht, was sich aus einer damit angestellten Elementaranalyse ergiebt.

Es lieferten nämlich 0,362 Grm. des syrupartigen Sinammins bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,753 Grm. Kohlensäure und 0,248 Grm. Wasser. Diefs giebt, mit Zugrundelegung der unten folgenden Stickstoffbestimmung, in 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,13
Wasserstoff	7,61
Stickstoff	33,24
Sauerstoff	3,02
	100,00.

Nimmt man an, dafs der ganze Sauerstoffgehalt des syrupartigen Sinammins in der Form von Wasser darin enthalten ist, welche Annahme durch die Analyse der wasserfreien Base gerechtfertigt ist, so enthält es 3,40 pC. Wasser, also bedeutend weniger, als das Hydrat.

0,2975 Grm. des krystallisirten, bei 100° geschmolzenen Sinammins gaben 0,6285 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmung, durch Verbrennung mittelst Kupferoxyd, lieferte ein Gasgemenge, worin 4 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickgas enthalten waren.

Diefs entspricht für die wasserfreie Base in 100 Theilen :

Kohlenstoff	57,66
Wasserstoff	7,49
Stickstoff	33,79
	98,94.

Aus den Wasserbestimmungen ergiebt sich, dafs das Sinammin auf 1 Aeq. Wasser nicht weniger als 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten kann; das aus der ersten, als der höchsten abgeleitete Atomgewicht des Sinammins wäre dann = 1076. — Es folgert sich hieraus unzweifelhaft für das Sinammin die Formel :

$$C_8\ H_6\ N_2;$$

im krystallisirten Zustande :

$$C_8\ H_6\ N_2 + HO.$$

Diese Formel verlangt :

			in 100 Theilen
8 Aeq. Kohlenstoff	600,00	—	58,43
6 „ Wasserstoff	75,00	—	7,31
2 „ Stickstoff	351,64	—	34,26
1 Aeq. Sinammin	1026,64	—	100,00.

Das Hydrat wäre :

			in 100 Theilen
1 Aeq. Sinammin	1026,64	—	90,16
1 „ Wasser	112,50	—	9,84
1 Aeq. krystall. Sinammin	1139,14	—	100,00.

Die Entstehung des Sinammins aus dem Thiosinammin erklärt sich nun ganz einfach aus der Zusammensetzung beider Basen. Der ganze Schwefelgehalt des letzteren tritt, bei Behandlung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, in der Form von Schwefelwasserstoff aus, ohne dafs von der neu entstandenen Base dafür eine aequivalente Menge Wasser aufgenommen würde.

1 Aeq. Thiosinammin bildet, mit 2 Aeq. Bleioxyd, 1 Aeq. Sinammin, 2 Aeq. Schwefelblei und 2 Aeq. Wasser.

$$C_8 H_8 N_2 S_2 + 2 PbO = C_8 H_6 N_2 + 2 PbS + 2 HO.$$

In dem wasserfrei abgeschiedenen Sinammin bedingt nach längerer Zeit die Krystallisationskraft die Aufnahme von 1 Aeq. Wasser, wodurch das krystallisirte Hydrat der Base entsteht.

Sinammin und Quecksilberchlorid. — Zur Darstellung dieser Verbindung fällt man eine salzsaure Lösung der Base mit einem Ueberschufs einer wässerigen Sublimatauflösung. Der Niederschlag läfst sich indessen ohne Zersetzung nicht vollkommen auswaschen; man mufs ihn, nachdem die ersten Waschwasser durchgelaufen sind, stark auspressen und im leeren Raume über Schwefelsäure trocknen.

Die mit dieser Verbindung angestellten Analysen stimmen, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht vollkommen mit der unten berechneten Formel überein; die Zahlen lassen indessen doch keinen Zweifel über die Formel, namentlich da sie immer mit Substanz von einer anderen Bereitung erhalten sind.

I. 0,856 Grm. gaben, durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,470 Grm. Kohlensäure.

0,7775 Grm. derselben Verbindung gaben, durch Zersetzung mittelst Aetzkalk in der Glühhitze, 0,511 Grm. Chlorsilber und 0,432 Grm. metallisches Quecksilber. Das Quecksilber wurde hierbei in der vorn zu einer kleinen Kugel ausgezogenen und bei der Zersetzung kalt erhaltenen Verbrennungsröhre aufgefangen. Nach vollendeter Zersetzung wurde die Kugel, welche das metallische Quecksilber enthielt, vorsichtig abgeschnitten, unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen. Nach dem Verjagen der letzten Spuren von anhängendem Quecksilber durch Erhitzen ergab sich seine Menge aus dem Gewichtsverlust der Röhre.

II. 0,657 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,361 Grm. Quecksilber und 0,457 Grm. Chlorsilber.

0,7495 Grm. gaben 0,396 Grm. Kohlensäure.

III. 1,022 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,572 Grm. Quecksilber und 0,736 Grm. Chlorsilber.

Diefs entspricht in Procenten :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	15,18	—	14,61	—	—
Quecksilber	55,56	—	54,90	—	55,98
Chlor	16,21	—	17,16	—	17,81

und führt zu der Formel :

			in 100 Theilen
8 Aeq. Kohlenstoff	600,00	—	13,50
6 „ Wasserstoff	75,00	—	1,69
2 „ Stickstoff	350,64	—	7,97
2 „ Chlor	885,30	—	19,91
2 „ Quecksilber	2531,64	—	56,93
1 Aeq. Sinammin-Quecksilberchlorid =	4447,58	—	100,00.

Es haben sich demnach 2 Aeq. Quecksilberchlorid mit 1 Aeq. Sinammin = $C_8 H_6 N_2 + 2$ Hg Cl verbunden.

Sinammin und Platinchlorid. — Eine mit Salzsäure schwach sauer gemachte Auflösung von Sinammin giebt mit Platinchlorid einen gelblichweifsen, flockigen Niederschlag. Diese Verbindung setzt sich aus der Flüssigkeit, namentlich wenn letztere etwas Weingeist enthält, nicht sogleich und vollständig ab; filtrirt man den Niederschlag, nach mehreren Stunden etwa, ab, so erzeugt sich in dem Filtrat über Nacht eine neue Quantität der Platinverbindung und so fort. Die sich nacheinander abscheidenden Niederschläge, so wie die zu verschiedenen Zeiten bereiteten, zeigen indessen einen nicht wesentlich differirenden Platingehalt; man mufs nur Sorge tragen, die Verbindung vor dem Glühen sorgfältig zu trocknen, da sie das ihr anhängende Wasser hartnäckig zurückhält. Erst als ich die Verbindung in einem Luftbade bei 112 — 118° C. längere Zeit erhitzte, wobei sie noch keine Veränderung erfuhr, erhielt ich einen constanten, zu der unten berechneten Formel führenden Platingehalt. Die nur über

Schwefelsäure oder im Wasserbade getrocknete Verbindung gab durchschnittlich 2 — 3 pC. Platin weniger.

0,6148 Grm. gaben 0,2448 Grm. metallisches Platin.

0,418 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,164 Grm. Platin.

Nach diesen Bestimmungen fällt das Atomgewicht des Sinammins allerdings nur halb so hoch aus, als nach der Bestimmung des Wassergehaltes. Legt man letzteren dem Atomgewicht zu Grunde, so hätte man nun eine Base, die in der Platinverbindung in ihrem Aequivalent 2 Aeq. Platin aufnähme. Das Verhalten des Sinammins in höherer Temperatur, gegen salzsaures Gas und Schwefelwasserstoff, läfst den Schlufs zu, dafs diefs in der That der Fall ist. Die Zusammensetzung des Sinammin-Platinchlorids ist dann die folgende :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1 Aeq. Sinammin	1026			
2 » Platin	2466	39,85	39,82	39,2
6 » Chlor	2656			
2 » Wasserstoff	25			
1 Aeq. Sinam.-Platinchlorid	= 6173			

$= C_8\ H_6\ N_2 + 2\ Cl\,H + 2\ Pt\ Cl$, oder einfacher $= C_4\ H_3\ N + Cl\ H + Pt\ Cl_2$.

Nach der Formel : $C_8\ H_6\ N_2$, $Cl\ H + Pt\ Cl_2$ kann die Verbindung nicht zusammengesetzt seyn, da diese 32 pC. Platin verlangt, während ich auch in den nicht sorgfältig getrockneten Niederschlägen nie unter 37 pC. Platin fand. Ich gestehe indessen gerne, dafs das Verhalten des Platinchlorids zu Sinammin, sowie gegen die organischen Basen überhaupt, eines sorgfältigeren Studiums bedarf.

Verhalten des Sinammins in höherer Temperatur und gegen einige gasförmige Säuren.

Das Sinammin läfst sich, seiner Zusammensetzung und wohl auch seinem Verhalten gegen Platinchlorid nach, betrachten als eine Doppelbase, bestehend aus dem Körper $C_8\ H_3\ N$ und Ammoniak, $N\ H_3$, denn $C_8\ H_6\ N_2 = C_8\ H_3\ N + N\ H_3$.

Von dieser Vorstellung ausgehend, habe ich das Sinammin der Einwirkung einer höheren Temperatur und einiger sauren Gase ausgesetzt. Diese Versuche sind indessen, da ihr Erfolg nicht so ausgesprochen und deutlich war, als ich voraussetzte, nicht hinreichend, um die oben angeführte Vorstellung zur Wirklichkeit zu erheben. Ich werde diesen Gegenstand wieder aufnehmen, wenn ich mir eine gröfsere Menge des Materials verschafft habe, als mir im gegenwärtigen Augenblicke zu Gebote stand.

Erhitzt man reines Sinammin in einer Retorte in einem Oelbade auf 160°, so zersetzt es sich ohne Schwärzung, indem nur Ammoniak entweicht; diese Ammoniakentwickelung dauert bis zu 200° fort. Der Rückstand ist alsdann kaum gelblich gefärbt, harzartig, fast unlöslich in Wasser, löslich jedoch in Salzsäure. Die letztere Auflösung wird durch Ammoniak milchig getrübt; beim Erwärmen setzt sich das Ausgeschiedene als harzartige Masse ab. Der getrocknete Niederschlag ist spröde, zerreiblich, schwerlöslich in Alkohol; die alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser; sie reagirt ebenfalls, aber schwach, alkalisch. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben, Sublimat einen weifsen Niederschlag.

Leitet man über krystallisirtes Sinammin ($C_8\ H_6\ N_2$ + aq.) trocknes Schwefelwasserstoffgas, so färben sich die Krystalle schon nach wenigen Augenblicken und ohne äufsere Erwärmung schön schwefelgelb; es ist hierbei noch keine Abscheidung von Wasser bemerkbar. Erwärmt man nun die Kugelröhre gelinde,

so kommen die Krystalle in's Schmelzen, indem sich die Masse durchsichtig leberbraun färbt; das Gewicht der Röhre nimmt dabei zu. Bei fortgesetzter Erwärmung, die jedoch den Siedepunct des Wassers noch nicht erreicht, tritt Abscheidung von Wasser ein und gleichzeitig bemerkt man, dafs das Gewicht der Röhre wieder abnimmt. Diese Gewichtsänderung beruht nicht *blofs* auf der Abscheidung des Hydratwassers des Sinammins, sondern auch auf der von Schwefelammonium, welches sich unverkennbar durch ein vorgehaltenes, feuchtes Curcumapapier zu erkennen giebt; die Röthung des Papiers verschwindet wieder an der Luft.

Es findet also bei dieser Behandlung des Sinammins die Ausscheidung von Ammoniak noch weit unter der Temperatur statt, bei welcher es beim Erhitzen für sich zerlegt wird.

Ich versuchte, den Ammoniakverlust des Sinammins in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas dem Gewicht nach zu bestimmen, es ist aber nicht möglich, weder das Sinammin vollkommen mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, noch den Punct genau zu treffen, wo kein Ammoniak mehr weggeht, ohne einen Theil der rückständigen Base selbst mit zu verflüchtigen.

0,6210 Grm. krystallisirtes Sinammin, in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas gelinde erwärmt, wogen zuletzt 0,5892 Grm. Wenn die Zersetzung genau nach der Gleichung:

$C_8 H_6 N_2, HO + 2 SH = C_8 H_3 N, SH + NH_4 S + HO$

vor sich gegangen wäre, hätte das Gewicht 0,554 Grm. betragen müssen.

Die in der Röhre befindliche Masse ist, auch nach dem Erkalten, hellbraun durchsichtig, nach dem Hinüberleiten von trockener Luft vollkommen geruchlos, wenig löslich in Wasser oder Weingeist. Ihre Auflösung giebt mit Bleisalzen in der Kälte keinen Niederschlag, sondern nur eine hellrothe Färbung; erhitzt man die bleioxydhaltige Lösung zum Sieden, so tritt eine

Fällung von Schwefelblei ein, zum Beweis, dafs der Schwefelwasserstoff wirklich eine Verbindung mit der Base einging.

Salzsaures Gas wird von dem Sinammin absorbirt, ohne dafs jedoch die Verbindung flüssig würde; versucht man die Absorbtion des sauren Gases durch gelinde Wärme zu unterstützen, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, indem sich dichte weifse Nebel bilden, die theils von dem Gasstrom fortgeführt werden, theils sich in der Röhre ansetzen; die rückständige Masse ist dann aufgebläht und läfst sich nicht mit Salzsäure sättigen. Es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise das Atomgewicht des Sinammins einer Controle zu unterwerfen.

Die weifsen Nebel, die sich bilden, sind nichts anders als Salmiak; löst man den Röhreninhalt in Wasser und übersättigt mit Kalilauge, so entweicht nun Ammoniak in reichlicher Menge. Die leichte Zersetzbarkeit des Sinammins durch Säuren in ein Ammoniaksalz und ein anderes basisches Product ergiebt sich auch aus folgendem Versuch.

Vermischt man in der Kälte eine Lösung von Sinammin mit mäfsig concentrirter Salzsäure und dann mit überschüssiger Kalilauge, so bemerkt man keine Ammoniakentwickelung und keine Trübung, hat man aber die salzsaure Lösung vorher zum Sieden erhitzt, so erfolgt auf Zusatz von Kali Abscheidung von Ammoniak und eines schwerlöslichen, basischen Körpers, der alle Eigenschaften besitzt, wie der durch Erhitzen des Sinammins für sich dargestellte. — Kohlensaures Gas verbindet sich nicht mit dem Sinammin.

Das Sinammin ist eine starke Salzbasis; es ist geruchlos, schmeckt aber, ähnlich dem Thiosinammin, stark und anhaltend bitter. Die Auflösung reagirt gegen Pflanzenfarben stark alkalisch; sie fällt Kupferoxydsalze, Eisenoxydsalze, salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd; der Niederschlag mit

letzterem Salz ist weich, harzartig. Es zerlegt Ammoniaksalze, unter Austreibung des Ammoniaks; seine wässerige Lösung nimmt Chlorsilber auf, ähnlich dem Thiosinammin, jedoch nicht in so reichlicher Menge als letzteres. Es wird ferner von Gerbstofflösung, aber nicht von Schwefelcyankalium gefällt. Mit Oxalsäure geht es eine schwierig krystallisirbare Verbindung ein; mit den übrigen Säuren konnte ich keine festen Salze hervorbringen.

Verhalten des Senföls zu Metalloxyden bei Gegenwart von Wasser.

Simon *) hat angegeben, dafs man dem ätherischen Senföl mittelst Bleioxydhydrat den ganzen Schwefelgehalt entziehen könne; er fand aufserdem, dafs in der schwarzen Masse, neben dem Schwefelblei, ein krystallisirbarer, schwefelfreier Körper vorhanden sey, den man durch Behandlung mit Wasser, Alkohol oder Aether derselben entziehen könne. Simon hat diesem Körper den Namen *Sinapolin* gegeben und dafür die Formel :

$$C_{28}\ H_{25}\ N_4\ O_4$$

mitgetheilt, welche ich aus einer von mir angestellten Analyse berechnet hatte, zu einer Zeit, wo mir weder das Atomgewicht dieses Körpers, noch die eigenthümliche Zersetzungsweise des Senföls durch Metalloxyde und Alkalien bei Anwesenheit von Wasser bekannt war.

Bei näherer Untersuchung des Verhaltens des Senföls unter den erwähnten Umständen ergab sich, dafs hierbei neben dem Schwefel auch Kohlenstoff aus der Zusammensetzung des Senföls austritt, welcher letztere als Kohlensäure mit dem Metalloxyd in Verbindung tritt. Wie sich aus der Analyse des Sinapolins und der bekannten Zusammensetzung des Senföls einfach ergiebt, werden hierbei beide Elemente, der Schwefel und der

*) A. o. a. O.

Kohlenstoff genau in dem Verhältnifs wie im Schwefelkohlenstoff abgeschieden.

Am deutlichsten erkennt man diese Zersetzungsweise durch folgenden einfachen Versuch: Erwärmt man einige Tropfen Senföl in einer Probirröhre mit einem grofsen Ueberschufs von gesättigtem Barytwasser bis zum Sieden, so verschwindet das Oel völlig, so wie die Flüssigkeit dem Siedpunct nahe kömmt; gleichzeitig tritt eine starke Trübung der vorher klaren Flüssigkeit ein, und es setzt sich ein reichlicher weifser Niederschlag ab, der nichts anderes als *kohlensaurer Baryt* ist. Die überstehende Flüssigkeit giebt mit Bleioxydsalzen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Aufser Schwefelbarium und dem überschüssigen Baryt enthält die Flüssigkeit aber noch einen organischen, schwefelfreien Körper, das von Simon entdeckte Sinapolin nämlich, aufgelöst. Man erhält es leicht durch Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol in der Siedhitze. Man beobachtet bei dieser ganzen Zersetzung weder die Entwickelung von Ammoniak, noch die eines permanenten Gases, noch die von mehreren Chemikern angegebene Bildung eines Schwefelcyanmetalls.

Bei Behandlung des Senföls mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, gleichgültig, ob alkalische Metalloxyde vorhanden sind oder nicht, findet genau die nämliche Zersetzung statt; das rückständige Schwefelblei braust, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Essigsäure stark auf; es enthält also, neben dem Ueberschufs an Bleioxyd, auch noch kohlensaures Bleioxyd beigemengt.

Bei Behandlung des Senföls mit wässeriger Kali- oder Natronlauge geht eine ähnliche Umsetzung der Elemente des Senföls vor sich; nur bemerkt man dabei, wenn sich die Mischung stark erwärmt, fast immer das Freiwerden von Ammoniak, offenbar in Folge einer tiefergreifenden Einwirkung, auf die ich sogleich zurückkommen werde.

Die Darstellung des Sinapolins geschieht am einfachsten, wie sich schon aus Vorstehendem ergiebt, nach der von Simon angegebenen Weise. Man digerirt das Senföl mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenen Bleioxydhydrat so lange im Wasserbade, als ein neuer Zusatz sich noch schwärzt, d. h. Schwefel entzieht. Die rückständige Masse wird alsdann in der Siedhitze mit Wasser behandelt, wo Schwefelblei, kohlensaures Bleioxyd neben dem überschüssigen Hydrat zurückbleiben, während das Sinapolin aus dem heifsen Filtrat sogleich rein herauskrystallisirt. Auch gelingt die Bereitung des Sinapolins sehr gut und ohne Verlust, wenn man das Senföl mit viel Barytwasser zum Sieden erhitzt, nach dem Verschwinden des Geruchs im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol oder Aether auszieht.

Das Sinapolin bildet, aus der wässerigen Lösung krystallisirt, fettig anzufühlende, glänzende, in der Siedhitze des Wassers schmelzende Blättchen. Auf einem Uhrglase oder auch in wenig siedendem Wasser geschmolzen, erstarrt es beim beginnenden Erkalten augenblicklich wieder zu einer schön krystallinischen Masse. In kalter Kalilauge ist das Sinapolin nicht auflöslich; beim Sieden damit schmilzt es, ohne Ammoniakentwickelung, zu ölartigen Tropfen, die sich auf Zusatz von Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und krystallinisch erstarren.

Die kochend gesättigte, wässrige Auflösung des Sinapolins reagirt gegen Pflanzenfarben deutlich alkalisch; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht und farblos auf, eben so in anderen Säuren; bei der Neutralisation mit Ammoniak wird es wieder abgeschieden.

In trockenem salzsaurem Gase schmilzt es, ohne Anwendung von äufserer Wärme, unter beträchtlicher Erhitzung und ohne Abscheidung von Wasser. Die mit der Salzsäure gesättigte Base verändert bei dem Hinüberleiten eines trockenen

Luftstroms ihr Gewicht nicht; die Masse ist dickflüssig und stöfst an *feuchter* Luft salzsaure Dämpfe aus; beim Vermischen mit Wasser setzt sie einen Theil des Sinapolins wieder ab.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich schon, dafs auch das Sinapolin der Klasse der organischen Salzbasen angehört.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das krystallisirte Sinapolin nichts an Gewicht; in höherer Temperatur verflüchtigt sich ein Theil, während der andere sich zersetzt.

Die Analyse des Sinapolins führte mich zu den nachstehenden Zahlen :

I. 0,288 Grm. gaben 0,625 Grm. Kohlensäure und 0,230 Grm. Wasser.

II. 0,536 Grm. gaben 1,1785 Grm. Kohlensäure und 0,420 Grm. Wasser.

III. 0,321 Grm. gaben 0,708 Grm. Kohlensäure und 0,254 Grm. Wasser.

Die durch Verbrennung des Sinapolins mittelst Kupferoxyd ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte ferner 2395 Vol. eines Gasgemenges, worin 213 Vol. Stickstoff und 2082 Vol. Kohlensäure enthalten waren. Diefs entspricht sehr nahe dem Verhältnifs von 1 Aeq. Stickstoff auf 7 Aeq. Kohlenstoff.

Die procentische Zusammensetzung des Sinapolins ist demnach :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	59,20	—	59,96	—	59,99
Wasserstoff	8,87	—	8,70	—	8,78
Stickstoff	19,82	—	20,07	—	20,08
Sauerstoff	12,11	—	11,27	—	11,15
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Die an trockener Luft constante Verbindung des Sinapolins mit salzsaurem Gase gab ein treffliches Mittel ab, zur Ausmittelung seines Atomgewichts.

0,450 Grm. Sinapolin nahmen nämlich 0,115 Grm. salzsaures Gas auf; nach dem Austreiben des überschüssigen Gases durch trockene Luft und Wiederholung des Versuchs zeigte sich keine Gewichtsänderung der Röhre.

Als Atomgewicht des Sinapolins berechnet sich hieraus die Zahl 1784, mit deren Zugrundelegung man zu folgender Formel gelangt:

				in 100 Theilen
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,00	—	59,94
12 „	Wasserstoff	150,00	—	8,57
2 „	Stickstoff	351,64	—	20,08
2 „	Sauerstoff	200,00	—	11,41
1 Aeq.	Sinapolin	1751,64	—	100,00.

Die salzsaure Verbindung wäre dann zusammengesetzt aus:

				in 100 Theilen		gefunden
1 Aeq.	Sinapolin	1751,64	—	79,40	—	79,65
1 „	Salzsäure	455,13	—	20,60	—	20,35
1 Aeq.	salzsaures Sinapolin	2206,77	—	100,00	—	100,00.

Die wässerige Auflösung des Sinapolins wird, ähnlich den anderen Basen, durch Platin- und Quecksilberchlorid gefällt; ich habe indessen diesen Verbindungen keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt, weil, wie ich glaube, die Formel die Sinapolins auch in den übrigen gleichzeitig mit auftretenden Zersetzungsproducten des Senföls ihre Bestätigung findet.

Es tritt nämlich bei der Bildung des Sinapolins aus Senföl der Schwefel nicht als Schwefelwasserstoff aus, wie bei der Zersetzung des Thiosinammins durch schwere Metalloxyde, sondern, wie erwähnt, als Schwefelkohlenstoff. Dieser erzeugt, im Moment seiner Abscheidung, mit den Elementen des Wassers Schwefelwasserstoff und Kohlensäure; an seine Stelle tritt eine äquivalente Anzahl von Wasseratomen in das Senföl ein.

Zwei Aequivalente Senföl zerlegen sich in dieser Weise

mit 6 Aeq. Bleioxyd und 2 Aeq. Wasser unter Bildung von 1 Aeq. Sinapolin, 4 Aeq. Schwefelblei und 2 Aeq. kohlensaurem Bleioxyd, nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_8\,H_5\,N\,S_2) + 6\,PbO + 2\,HO = C_{14}\,H_{12}\,N_2\,O_2 + 4\,PbS + 2\,(PbO,\,CO_2).$$

Man sieht leicht, dafs das Senföl den Schwefel und Kohlenstoff im Verhältnifs wie im Schwefelkohlenstoff (als $C_2\,S_4$) abgetreten hat; aufser den obengenannten sind keine weiteren Zersetzungsproducte nachzuweisen.

Verhalten des Senföls gegen eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat.

Die Producte, welche sich durch die Einwirkung von Alkalien auf das Senföl in der weingeistigen Lösung erzeugen, sind verschieden von den in dem vorhergehenden Abschnitte untersuchten.

Giefst man Senföl tropfenweise in eine concentrirte klare Auflösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol, so tritt, wenn man zu dem Versuche ein oder mehrere Grammen Oel verwendet, eine so heftige Reaction ein, dafs die Mischung in einigen Secunden, häufig aber auch augenblicklich, in heftiges Sieden geräth. Die Wärmeentwickelung ist dabei bisweilen so heftig, dafs ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäfse herausgeschleudert werden kann. Es entwickelt sich indessen hierbei kein permanentes Gas, es ist kaum das Freiwerden von etwas Ammoniak zu beobachten; an die Stelle des unerträglich heftigen Senfölgeruches ist aber ein milder, lauchähnlicher getreten. Schon vor dem völligen Erkalten, oder wenn die weingeistige Kalilösung nicht gesättigt war und die Erhitzung durch äufsere Abkühlung vermieden oder theilweise verhindert wurde, nach mehrstündigem Stehen scheidet sich aus der bräunlichrothen Flüssigkeit ein weifses krystallinisches Salz in nicht unbeträchtlicher Menge aus. Dieses Salz wird durch Waschen mit absolutem

Alkohol blendend weifs; es reagirt in der wässrigen Auflösung stark alkalisch, fällt Sublimatlösung rothbraun und braust mit Säuren. Die Analyse gab die nachstehenden Zahlen :

I, 0,3072 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes gaben 0,0764 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3598 Grm. etwas länger getrockneten Salzes, von einer anderen Bereitung, gaben 0,0916 Grm. Kohlensäure.

Diefs entspricht :

	gefunden						
	I.		II.		Aeq.		berechnet
Kali	—		—		1	—	54,13
Kohlensäure	24,87	—	25,46	—	1	—	25,23
Wasser	—		—		2	—	20,64
							100,00.

Das sich abscheidende Salz ist also neutrales kohlensaures Kali mit 2 At. Wasser. Es schwärzt sich nicht beim Glühen.

Vermischt man nun die stark alkalische Flüssigkeit mit viel Wasser, so trübt sie sich milchicht, in Folge der Abscheidung eines ölartigen Körpers, der sich schon nach wenigen Minuten auf dem Boden des Gefäfses in grofsen, undurchsichtigen Tropfen ansammelt. Dieses Oel setzt sich um so farbloser ab, je mehr man beim Vermischen des Senföls mit der weingeistigen Kalilösung die Erhitzung vermieden hat. Läfst man die Mischung in's Sieden kommen, so bräunt sie sich stark, und das abgeschiedene Oel hat dann eine entsprechend dunkle Farbe. Bisweilen ist demselben in diesem Fall ein flockiger unlöslicher Körper beigemengt, der aber niemals auftritt, wenn die Reaction nicht zu heftig war. Das Oel trennt man von der wässerigen, kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit am einfachsten dadurch, dafs man letztere durch ein genäfstes Filter laufen läfst. Sie läuft vollkommen klar ab und man gewinnt alles abgeschiedene Oel, in-

dem man es mittelst einer Pipette von dem Filter abnimmt. Man kann auch die Flüssigkeit mit Aether schütteln, welcher dann, mit dem Oel beladen, oben aufschwimmt; man ist aber dann nicht ganz sicher, ob aller Aether wieder von dem Oel verdunstet.

Der ölartige Körper wird nun wiederholt mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt; er mufs, wenn er nicht vollkommen farblos ist, durch Destillation mit einer gesättigten Kochsalzlösung von den färbenden Materien befreit werden. Das Oel ist, sofern es etwas Wasser aufgelöst oder mechanisch beigemengt enthält, unklar, trübe; durch mehrtägiges Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium, von dem es nichts auflöst, wird es vollkommen durchsichtig, beinahe wasserhell.

Sein specifisches Gewicht ist in diesem Zustande bei 14° C. = 1,036.

Sein Siedpunct liegt zwischen 215 — 218° C.; es läfst sich indessen nie ohne theilweise Zersetzung destilliren, selbst nicht in einem Gasstrome; man bemerkt beim Sieden des Oels, dafs sein Dampf alkalisch reagirt gegen befeuchtetes Curcumapapier, was von dem Freiwerden von etwas Ammoniak herrührt; diese alkalische Reaction des Dampfs findet selbst bei der Destillation des Oels mit Wasser statt, obwohl in weit geringerem Grade. Destillirt man das Oel für sich, so bleibt stets in der Retorte ein brauner, harzartiger Körper, der bei weiterem Erhitzen stark Ammoniak entwickelt; dieser Rückstand enthält einen nicht flüchtigen, basischen Körper, der sich durch anhaltendes Kochen mit Wasser daraus entziehen läfst, den ich aber noch nicht näher untersucht habe.

Das mit einer Kochsalzlösung oder mit Wasser destillirte Oel besitzt eine constante Zusammensetzung, nur sein Stickstoffgehalt schwankt innerhalb gewisser Grenzen, je nach der heftigeren oder längeren Einwirkung der weingeistigen Kalilauge.

Der Kohlenstoff bleibt, auch bei wiederholter Destillation, constant. Die Analyse gab nämlich die nachstehenden Zahlen :

I. 0,3576 Grm. des Oels gaben 0,6602 Grm. Kohlensäure und 0,2541 Grm. Wasser.

II. 0,372 Grm. gaben 0,681 Grm. Kohlensäure und 0,258 Grm. Wasser.

III. 0,371 Grm. gaben 0,684 Grm. Kohlensäure und 0,262 Grm. Wasser.

I. 0,405 Grm. gaben 0,348 Grm. Platinsalmiak = 12,3 pC. Stickstoff.

I. 0,4918 Grm. gaben 0,734 Grm. schwefelsauren Baryt = 20,50 pC. Schwefel.

Diefs entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	50,35	—	49,92	—	50,20
Wasserstoff	7,88	—	7,70	—	7,84
Stickstoff	12,30				
Schwefel	20,50				
Sauerstoff	8,97				
	100,00.				

Das Oel zur dritten Kohlenstoffbestimmung war nochmals rectificirt worden; das nämliche Oel gab aber alsdann bei der Stickstoffbestimmung nur 10,40 pC. Stickstoff, und nach einer nochmaligen Rectification nur 9,73 pC. Stickstoff. Diefs zeigt schon, dafs das Oel bei der Destillation eine theilweise Zersetzung erleidet, was auch durch die Beobachtung seine Bestätigung findet.

Auf die obigen Zahlen, die ich für das mit Wasser rectificirte Oel für die richtigen halte, berechnet sich nun die nachstehende Formel :

					in 100 Theilen:
28	Aeq.	Kohlenstoff	2100,0	—	50,70
25	„	Wasserstoff	312,5	—	7,53
3	„	Stickstoff	527,4	—	12,96
4	„	Schwefel	804,6	—	19,41
4	„	Sauerstoff	400,0	—	9,40
			3944,5	—	100,00.

$= C_{28}\ H_{25}\ N_3\ S_4\ O_4$.

Addirt man zu dieser Formel 1 Aeq. Ammoniak und halbirt sie alsdann, so erhält man die Formel :

$$C_{14}\ H_{14}\ N_2\ S_2\ O_2.$$

Aus der Analyse des dritten Products der Einwirkung des Kalihydrats auf das Senföl ergiebt sich, dafs ursprünglich der nach letzterer Formel zusammengesetzte Körper entstehen mufs, und dafs sich das eine Aequivalent Ammoniak erst in Folge einer secundären Wirkung des Alkalis oder der höheren Temperatur ausscheidet. Dieses Ammoniak ist in der Flüssigkeit nachweisbar; es entwickelt sich schon bei sehr schwachem Erwärmen derselben.

Der so eben beschriebene ölartige Körper steht in seinem Verhalten gegen Metallsalze dem Senföl sehr nahe. Quecksilberchlorid und Platinchlorid werden davon gefällt, letzteres jedoch nur in der nicht zu verdünnten weingeistigen Lösung; Blei- und Silbersalze werden erst beim Erhitzen bis zum Sieden unter Bildung von Schwefelmetall davon zerlegt; beim Kochen mit Barytwasser entsteht Schwefelbarium und die Flüssigkeit enthält dann eine nicht flüchtige organische Substanz, die ich noch nicht näher untersucht habe, die aber, wie aus dem Verhalten gegen Platin- und Quecksilberchlorid hervorgeht, die Eigenschaften einer organischen Salzbase besitzt.

Der Geruch des Oels ist milde, lauchähnlich; der Geschmack süfslich kühlend, durchaus nicht brennend, oder dem Senföl

ähnlich; es löst sich in geringer Menge in Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

Die Flüssigkeit, aus der sich das Oel, nach dem Zusatz von Wasser, abgeschieden hat, enthält, neben einer geringen Menge dieses letzteren, die Kaliumverbindung einer eigenthümlichen, höchst merkwürdigen Säure. Man kann diese Verbindung krystallisirt erhalten, wenn man die ursprüngliche weingeistige Flüssigkeit unter der Luftpumpe, oder auch die wässerige, nach der Abscheidung des ölartigen Körpers, im Wasserbade verdampft. Im ersteren Fall erstarrt der Rückstand nach einigen Tagen zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche das oft erwähnte Oel schwammartig aufgesaugt enthält. Durch Aether läfst sich dieses Oel entfernen; bei Behandlung mit absolutem Alkohol löst sich die Kaliumverbindung, neben dem überschüssigen Kalihydrat wieder auf, während kohlensaures Kali zurückbleibt. Im zweiten Fall, beim Verdunsten der wässerigen Lösung, entstehen nach und nach in dem beinahe syrupdicken Rückstand glänzende Krystalle; dampft man zu weit ab, so scheidet sich auf der alkalischen Flüssigkeit ein dickes, rothbraunes Oel ab, das sich bei Wasserzusatz nicht mehr ohne Zersetzung auflöst; es trübt sich nämlich unter Abscheidung eines schwefelgelben, harzartig zusammenbackenden Pulvers. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, diese Kaliumverbindung im vollkommen reinen, zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten.

Neutralisirt man die nicht mit viel Wasser verdünnte Lösung der Kaliumverbindung mit Essigsäure, so trübt sie sich sogleich gelblich, wie von ausgeschiedenem Schwefel. Bleizucker erzeugt alsdann einen anfangs schön citrongelben Niederschlag, der aber schnell in's Orangerothe übergeht und endlich schwarz wird. Kupfersalze bringen darin anfangs einen zeisiggelben Niederschlag hervor, der aber noch schneller seine Farbe, zuerst in's Braune, dann Schwarze umändert. Salpetersaures Sil-

beroxyd verhält sich ganz analog, nur mit dem Unterschiede, dafs die Zersetzung der neugebildeten Silberverbindung noch schneller von Statten geht. Man bemerkt hierbei, dafs die Anfangs, auch in der Wärme, geruchlose oder doch nur nach dem ölartigen Körper riechende Flüssigkeit, sogleich den unerträglichen Geruch des Senföls annimmt, was um so heftiger hervortritt, je weiter die Zersetzung der entstandenen Niederschläge voranschreitet. Filtrirt man einen solchen Niederschlag rasch ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser sorgfältig aus, so geht die nämliche Zersetzung dennoch vor sich, und man erhält bei der Analyse eines solchen Salzes niemals constante Zahlen. Das Kupfersalz und Silbersalz läfst sich in keiner Weise in stabiler Form darstellen; die Bleiverbindung erhält man indessen in einem zur Analyse geeigneten Zustande, wenn man die alkalische Flüssigkeit, aus der man den ölartigen Körper abscheidet, mit wenigstens dem 150 — 200fachen Volum Wasser verdünnt, bevor man mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizuckerlösung fällt. Die Flüssigkeit mufs so verdünnt seyn, dafs auf Zusatz der Säure keine Trübung, also noch keine Zersetzung der Kaliumverbindung eintritt. Die Bleiverbindung scheidet sich dann anfangs als äufserst fein vertheilter Niederschlag ab, der aber, ähnlich dem Chlorsilber, bei heftigem Schütteln der Flüssigkeit, käseartig gerinnt, während die letztere klar wird. Man bringt den schön citrongelben Niederschlag nun rasch auf ein Filter, indem man den gröfsten Theil der Flüssigkeit vorher mittelst eines Hebers entfernt, und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt und vollkommen farblos abläuft. Der Niederschlag wird dann sogleich durch gelindes Pressen zwischen vielfach gelegtem Filtrirpapier von dem gröfsten Theile des Wassers befreit und im leeren Raume über Schwefelsäure so rasch als möglich vollends zur Trockene gebracht. Es gelingt niemals, den Niederschlag

mit der ursprünglichen schön citrongelben Farbe zur Trockene zu bringen; in den meisten Fällen wird er gelblichgrau, indem etwas Senföl entweicht und Schwefelblei frei wird. Ich habe die Bleiverbindung von verschiedenen Bereitungen im gelblichgrauen, dunkleren und ganz schwarzen Zustande der Analyse unterworfen; es stellte sich dabei heraus, dafs das Salz weder im normalen Zustand, noch in irgend einem Stadium seiner Zersetzung Sauerstoff enthält; was sich auch leicht durch einen direkten Versuch nachweisen läfst. Erwärmt man das sorgfältig getrocknete Salz in einer Kugelröhre auf 100°, so tritt sogleich vollständige Zersetzung ein, indem sich Senföl in farblosen Tropfen in der Röhre absetzt; es ist hierbei weder Wasser- noch Kohlensäurebildung wahrzunehmen. Leitet man während der Zersetzung einen langsamen Strom von Wasserstoffgas über das Salz und dann in Barytwasser, so tritt nicht die geringste Trübung des letzteren ein.

Ich führe von den zahlreichen Analysen der Bleiverbindung nur diejenigen an, die ich mit der normalen, so wenig als möglich zersetzten Verbindung angestellt habe.

I. 0,3042 Grm. der im Vacuum getrockneten Verbindung gaben 0,2199 Grm. Kohlensäure und 0,079 Grm. Wasser.

0,680 Grm. der nämlichen Verbindung gaben 0,239 Grm. metallisches Platin.

0,3967 Grm. der nämlichen Verbindung gaben 0,2632 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

0,4978 Grm. gaben 0,9500 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,8855 Grm. einer anderen Bereitung, jedoch dunkler gefärbt, als die obige, gaben 0,249 Platin.

0,3598 Grm. gaben 0,680 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4744 Grm. gaben 0,313 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diese Analysen entsprechen nachstehender procentischer Zusammensetzung :

	I.		II.
Kohlenstoff	19,72	—	—
Wasserstoff	2,66	—	—
Stickstoff	5,01	—	4,02
Schwefel	26,73	—	26,07
Blei	45,20	—	45,00
	99,32.		

Das Atomgewicht der Säure, oder vielmehr der mit dem metallischen Blei verbundenen organischen Substanz berechnet sich aus dem gefundenen Bleigehalte zu 1581. — Bei Zugrundelegung dieser Zahl erhält man für die Bleiverbindung die nachstehende Formel, die auch sowohl mit ihrer eigenen Zersetzungsweise, so wie mit den übrigen Zersetzungsproducten des Senföls durch weingeistige Kalilauge in Einklang steht.

				in 100 Theilen :
8 Aeq.	Kohlenstoff	600,0	—	20,33
6 „	Wasserstoff	75,0	—	2,54
1 „	Stickstoff	175,8	—	5,96
4 „	Schwefel	804,6	—	27,28
1 „	Blei	1294,5	—	43,89
1 Aeq.	der Bleiverbindung =	2949,9	—	100,00.

$= C_8\ H_6\ N\ S_4 + Pb$, oder noch wahrscheinlicher $= C_8\ H_5\ N\ S_2,\ SH + Pb S$.

Das Salz wäre hiernach eine Verbindung von 1 Aeq. Senföl, 1 Aeq. Schwefelwasserstoff und 1 Aeq. Schwefelblei. Nimmt man in der Verbindung 1 Aeq. Wasserstoff weniger an, so erhält man die Formel :

$$C_8\ H_5\ N\ S_3 + Pb S;$$

es ist durch den direkten Versuch schwierig, über dieses Aequivalent Wasserstoff zu entscheiden, da einerseits bei der Verbrennung schwefelhaltiger Materien der Wasserstoff immer höher ausfällt, als diefs die gewöhnlichen Fehlergrenzen gestatten und

anderseits das in Rede stehende Bleisalz nicht so beständig ist dafs der Punct mit Schärfe bei dem Trocknen zu treffen wäre, wo es weder Senföl abgegeben, noch hygroscopisches Wasser zurückgehalten hat. Ich habe die Entscheidung hierüber von der Zusammensetzung der übrigen Zersetzungsproducte abhängig gemacht.

Die von mir nachgewiesenen Zersetzungsproducte des Senföls durch Kalihydrat in der weingeistigen Lösung sind nun folgende:

1. Kohlensäure.
2. Ammoniak.
3. ein ölartiger, schwefel- und sauerstoffhaltiger Körper $= C_{28}\ H_{25}\ N_3\ S_4\ O_4$.
4. die Kaliumverbindung einer eigenthümlichen Säure $= C_8\ H_5\ N\ S_2 + SH + SK$.

Diese Zersetzungsproducte lassen sich mit der Zusammensetzung des Senföls leicht in folgender Weise in Einklang bringen: Es zerlegen sich nämlich 6 Aeq. Senföl mit 10 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Kali, in 1 Aeq. Ammoniak, 4 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. des sauerstoffhaltigen ölartigen Körpers und in 2 Aeq. der sauerstofffreien Kaliumverbindung, also:

6 Aeq. Senföl	$6\ (C_8\ H_5\ N\ S_2)$	=	C_{48}	H_{30}	N_6	S_{12}		
10 „ Wasser	$10\ (HO)$	=		H_{10}			O_{10}	
2 „ Kali	$2\ (KO)$	=					O_2	K_2
			C_{48}	H_{40}	N_6	S_{12}	O_{12}	K_2

geben:

1 Aeq. des ölartigen Körpers			C_{28}	H_{25}	N_3	S_4	O_4	
1 „ Ammoniak				H_3	N			
4 „ Kohlensäure			C_4				O_8	
2 „ der Kaliumverb.	$2\ (C_8\ H_6\ N S_4\ K)$	=	C_{16}	H_{12}	N_2	S_8		K_2
			C_{48}	H_{40}	N_6	S_{12}	O_{12}	K_2

Man sieht auf den ersten Blick, dafs die Zersetzungsweise des Senföls durch Kalihydrat ursprünglich noch einfacher seyn

mufs, dafs nämlich die Ammoniakbildung nur in Folge einer secundären oder tiefer greifenden Einwirkung des Kalihydrats auf den ölartigen Körper Statt findet. Die Metamorphose des Senföls gestaltet sich dann einfach so : 3 Aeq. Senföl setzen sich mit 1 Aeq. Kali um in 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. der sauerstofffreien Kaliumverbindung und 1 Aeq. des Körpers C_{14} H_{14} N_2 S_2 O_2.

3 Aeq. Senföl	C_{24}	H_{15}	N_3	S_6		
5 » Wasser		H_5			O_5	
1 » Kali					O	K
	C_{24}	H_{20}	N_3	S_6	O_6	K

geben :

1 Aeq. des sauerstoffhaltigen Oels	C_{14}	H_{14}	N_2	S_2	O_2	
2 » Kohlensäure	C_2				O_4	
1 » der Kaliumverbindung	C_8	H_6	N	S_4		K
	C_{24}	H_{20}	N_3	S_6	O_6	K.

Das sauerstoffhaltige Oel verliert durch weitere Einwirkung des Alkalis den vierten Theil seines Stickstoffgehalts als Ammoniak, und man hat dann das Oel C_{28} H_{25} N_3 S_4 O_4. Ich mufs es im gegenwärtigen Augenblick noch unentschieden lassen, ob das letztere Oel in der That ein Körper von bestimmter Zusammensetzung ist oder nur ein Gemenge des Körpers C_{14} H_{14} N_2 S_2 O_2 mit einem weiteren Zersetzungsproducte des letzteren. Gewifs ist, dafs man bei vorsichtiger Bereitung immer ein Oel von gleicher Zusammensetzung erhält, das aber seinen Stickstoffgehalt ändert, wenn man es destillirt oder nochmals mit Kalihydrat behandelt.

Die trockene Blei- oder Kaliumverbindung der neuen Säure entwickelt, mit Schwefelsäure übergossen, eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff, ohne dafs hierbei der mindeste Geruch nach Senföl wahrzunehmen wäre. Erhitzt man sie aber für sich, so zersetzen sie sich unter unerträglich heftigem Senfölgeruch, und

es bleibt ein Schwefelmetall, bei der Bleiverbindung Schwefelblei gemengt mit Schwefel, bei der Kaliumverbindung eine braune Leber, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt und Metallsalze schwärzt.

Die Herren Dumas und Pelouze geben an, dafs sich bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf das Senföl ein Schwefelcyanmetall bilde; ich habe oft und wiederholt darnach gesucht, ohne eine Spur davon zu finden.

Eisenoxydsalze zeigen zwar bisweilen in der schwach angesäuerten, von der Zersetzung des Senföls durch Kalihydrat herrührenden Flüssigkeit eine unbedeutende Röthung, dieselbe verschwindet aber bei Zusatz von mehr Säure und hat in ihrer Farbennuance nicht die entfernteste Achnlichkeit mit derjenigen, die eine Spur zugesetzten Schwefelcyankaliums in der nämlichen Flüssigkeit hervorruft.

Aufser den von mir in dem Vorhergehenden beschriebenen Producten werden bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Senföl keine anderen gebildet. Befreit man die Flüssigkeit, aus der man durch essigsaures Bleioxyd die Säure C_8 H_6 N S_4 entfernt hat, durch Schwefelwasserstoff von dem Bleiüberschufs und verdampft vorsichtig beinahe zur Trockene, so erhält man einen Rückstand von essigsaurem Kali, aus dem Aether nur eine Spur des ölartigen Körpers auszieht, der in der wässerigen Flüssigkeit noch gelöst war und seiner Schwerflüchtigkeit halber nicht vollständig entwich.

Die Zersetzungsproducte des Senföls durch gepulvertes Kalihydrat sind offenbar die nämlichen, wie durch weingeistige Kalilauge; sie sind nur noch schwieriger zu verfolgen, da man bei Anwendung des ersteren die Temperaturerhöhung nicht so leicht vermeiden kann, und da das Senföl in wässeriger Kalilauge weit weniger löslich ist, als in weingeistiger.

Boutron und Frémy*) wollen beobachtet haben, dafs sich bei Behandlung des Senföls mit Kalihydrat Wasserstoff entwickele. Erwärmt man gepulvertes Kalihydrat mit Senföl, so tritt nach kurzer Zeit eine sehr heftige Reaction ein, in Folge welcher, ähnlich wie bei Anwendung von weingeistiger Kalilauge, das Oel in Sieden kommt; es entwickelt sich hierbei Ammoniak, aber kein Wasserstoffgas und ein Theil des Alkalis ist alsdann mit der nämlichen Säure verbunden, die in dem obigen beschrieben worden ist. Es ist auch nicht denkbar, dafs ein Alkalihydrat, bei der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht, aus einer stickstoffhaltigen Materie Wasserstoff und kein Ammoniak entwickeln sollte.

Das Verhalten des Senföls zu den Chloriden schwerer Metalle, zu Kalium, zu den Salzbildern und zu gewissen Metalloxyden bei völligem Abschlufs von Wasser, verspricht einen weiteren Aufschlufs über die Natur des Senföls; seine aus der weingeistigen Lösung gefällte Verbindung mit Quecksilberchlorid enthält Chlor und Quecksilber nicht mehr im Verhältnifs wie im Sublimat; es geht unter von mir noch nicht genauer ausgemittelten Umständen eine krystallisirbare Verbindung mit Platinchlorid ein, die sich bei Gegenwart von Wasser nach und nach unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung eines dunkleren pulverigen Körpers zerlegt; Kalium zersetzt das Senföl nicht, wie von anderen Chemikern angegeben ist, unter Explosion, sondern langsam, vollkommen ähnlich dem Knoblauchöl.

Alle diese Verhältnisse, mit deren genauer Ermittelung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin, werden den Gegenstand einer zweiten Abhandlung ausmachen.

---

*) Journ. de Pharm. T. XXVI. S. 112.

Zersetzung des Senföls ohne äufsere Einwirkung.

Ich habe Eingangs dieser Abhandlung erwähnt, dafs das wasserfreie, dem Tageslichte längere Zeit (etwa 3 Jahre) ausgesetzte Senföl in einem verschlossenen Gefäfse nach und nach den farblosen Zustand ändert und röthlichbraun wird, weit dunkler nämlich als man diefs an dem rohen, noch keiner weiteren Behandlung unterworfenen Oel wahrnimmt. Mit dieser Farbenänderung des Oels steht die Abscheidung eines schmutzig orangegelben Körpers in Zusammenhang, der die Wände und den Boden des Gefäfses als dünne Haut bekleidet.

Die Vermuthung lag nahe, dafs die Zusammensetzung dieses Körpers in einfacher Beziehung stehe zu der des Senföls, und dafs seine Bildung vielleicht einen Schlufs weiter auf die Constitution ziehen lasse.

Ich habe defshalb die äufserst geringe Menge, die mir davon zu Gebote stand (es waren kaum 0,200 Grm.), sorgfältig gesammelt und sie der Elementaranalyse unterworfen; da ich indessen mehrere Elemente darin zu bestimmen hatte und jede Bestimmung nur einmal mit so ungewöhnlich kleinen Quantitäten vornehmen mufste, so kann ich nicht umhin, den erhaltenen Zahlen weniger Vertrauen zu schenken, als zur Feststellung der Zusammensetzung eines Körpers erforderlich ist.

Nach dem Abgiefsen des Oels wurde der gelbe Körper mit Aether auf einem Filtrum ausgewaschen und im leeren Raum getrocknet. Er glich dann dem Ansehen nach ganz dem sogenannten Schwefelcyan, wie es durch Zersetzung von Schwefelcyankalium mittelst Chlor erhalten wird; unter dem Mikroskop liefs sich keine Krystallisation daran wahrnehmen. In Kalilauge löste er sich in gelinder Wärme vollkommen und mit gelber Färbung auf; auf Zusatz von Essigsäure schieden sich zwar schwefelgelbe Flocken aus, die klare (mit Essigsäure übersättigte) Lösung wurde aber dennoch von Bleizucker hellgelb ge-

fällt; durch Eisenchlorid entstand nicht die intensiv rothe Färbung, wie sie ein lösliches Schwefelcyanmetall damit hervorbringt. Beim Erhitzen für sich blähte sich der Körper unter dunklerer Färbung stark auf, indem der Geruch nach Senföl stark auftrat; es hinterblieb zuletzt eine matte Kohle, die beim Glühen nach und nach verschwand.

0,0916 Grm. gaben 0,0485 Grm. Wasser und 0,136 Grm. Kohlensäure.

0,065 Grm. gaben 0,0977 Grm. schwefelsauren Baryt.

Da sich die Substanz aus einer sauerstofffreien Verbindung abgesetzt hatte, so konnte er ebenfalls keinen Sauerstoff enthalten. Er enthält also in 100 Theilen:

Kohlenstoff	28,60
Wasserstoff	5,87
Stickstoff	44,81
Schwefel	20,72
	100,00.

Am nächsten entspricht diesen Zahlen die Formel:

$$C_{38}\ H_{44}\ N_{25}\ S_{10};$$

sie verlangt 29,1 Kohlenstoff, 5,6 Wasserstoff, 44,7 Stickstoff und 20,5 Schwefel. Diese Verhältnisse sind indessen in keiner Weise mit der Zusammensetzung des Senföls in Beziehung zu bringen, und ich mufs es unentschieden lassen, ob die abgeschiedene Substanz vielleicht ein Gemenge von zweien war, wie es das Verhalten zu Kali anzudeuten scheint, oder ob in der Analyse selbst die Ursache davon zu suchen ist.

Betrachtungen über die Constitution des Senföls und seiner bis jetzt bekannten Zersetzungsproducte.

In dem Vorhergehenden habe ich die Zusammensetzung und das Verhalten des Senföls, so wie einige seiner Zersetzungsproducte ausführlich beschrieben; es sey mir nur noch erlaubt,

einige Worte über die wahrscheinliche oder wirkliche Constitution dieser gewifs nicht uninteressanten, für die Theorie der organischen Chemie wichtigen Körper hinzuzufügen.

Die empirischen Formeln der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sind, übersichtlich zusammengestellt, die folgenden :

Senföl	$C_8\ H_5\ N\ S_2$.
Thiosinammin (Senfölammoniak)	$C_8\ H_8\ N_2\ S_2$.
Thiosinammin-Platinchlorid	$C_8\ H_8\ N_2\ S_2,\ Cl\,H + Pt\,Cl_2$.
Thiosinammin-Quecksilberchlorid	$C_8\ H_8\ N_2\ S_2 + 4\ Hg\,Cl$.
Sinammin	$C_8\ H_6\ N_2$.
Sinamminhydrat	$C_8\ H_6\ N_2 + H\,O$.
Sinammin-Platinchlorid	$C_8\ H_6\ N_2,\ 2\,Cl\,H + 2\,Pt\,Cl_2$.
Sinammin-Quecksilberchlorid	$C_8\ H_6\ N_2 + 2\ Hg\ Cl$.
Sinapolin	$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2$.
Salzsaures Sinapolin	$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2 + Cl\ H$.
I. Oelartiger Körper (noch hypoth.)	$C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_2\ S_2$.
II. Oelartiger Körper	$C_{28}\ H_{25}\ N_3\ O_4\ S_4$.
Säure in der Bleiverbindung	$C_8\ H_6\ N\ S_4$.

Fassen wir, bei Betrachtung dieser Formeln, die Metamorphosen des Senföls, so weit wir sie jetzt mit Zuverlässigkeit kennen, etwas näher in's Auge, so ergiebt sich Folgendes :

Durch schwere Metalloxyde, auch durch Baryt, wird dem Senföl, auch bei Gegenwart von Wasser, der ganze Schwefelgehalt mit Leichtigkeit entzogen; der austretende Schwefel tauscht sich indessen nicht geradezu gegen den Sauerstoff des Oxyds um, sondern er nimmt gleichzeitig eine gewisse Menge Kohlenstoff mit, die zu dem Schwefel genau im Verhältnifs wie im Schwefelkohlenstoff steht. An der Stelle dieses, als Kohlensäure und Schwefelwasserstoff austretenden Schwefelkohlenstoffs nimmt der Rest des Senföls eine äquivalente Menge Wasser auf, und wir haben Sinapolin.

Durch trockene Metalloxyde oder durch in absolutem Alko-

hol gelöste schwere Metallsalze läfst sich dem Senföl, wie ich mich durch direkte Versuche überzeugt habe, der Schwefel nur mit der gröfsten Schwierigkeit und ohne zerstörende Einwirkung kaum vollständig entziehen, offenbar weil ohne Wasserzersetzung der Kohlenstoff nicht mitfolgen kann. Erhitzt man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in absolutem Alkohol mit Senföl, so erhält man einen schwarzen, von mir bis jetzt noch nicht näher untersuchten Niederschlag; man kann aber mehrere Tage lang diese Mischung mit einem Ueberschufs an Silbersalz im Sieden erhalten, und immer wird die Flüssigkeit noch Schwefel enthalten. Bringt man aber einige Tropfen Wasser hinzu, so tritt augenblicklich eine Gasentwickelung ein, und aller Schwefel fällt als Schwefelsilber heraus. Das sich entwickelnde Gas ist Kohlensäure, die Flüssigkeit enthält Sinapolin. Die nämliche Zersetzung findet mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker Statt.

Behandeln wir das Senföl mit einer energischen alkalischen Base, wie mit Kali- oder Natronhydrat, so findet eine ähnliche, man kann sagen genau dieselbe Zersetzungsweise des Senföls statt; der austretende Schwefel ist ebenfalls und von derselben Menge Kohlenstoff begleitet; die gröfsere Neigung des Alkalimetalls zur Bildung einer Schwefelbasis bedingt aber, wenn man so will, die Hälfte des in Action getretenen Schwefels (des gebildeten Schwefelwasserstoffs) mit noch unzerlegtem Senföl zu einer eigenthümlichen Säure zusammenzutreten, die andere Hälfte des Schwefels bleibt (als Schwefelwasserstoff) mit dem Sinapolin vereinigt oder hindert vielmehr dessen Bildung.

Das Verhalten des Kalihydrats zu Senföl, im Vergleich zu dem des Bleioxyds u. s. w., erklärt sich sehr leicht, und die Entstehungsweise der scheinbar so verschiedenen Zersetzungsproducte durch die beiden Oxyde wird in hohem Grade einfach, wenn man sich bei der Bildungsweise des Sinapolins, statt des Bleioxyds, nur Wasser mitwirkend denkt; man erhält dann, was

hier ganz gleichbedeutend ist, statt des Schwefelbleis, Schwefelwasserstoff. Es zersetzen sich nämlich :

2 Aeq. Senföl	=	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ S_4$
mit 6 „ Wasser	=	$H_6\ O_6$
		$C_{16}\ H_{16}\ N_2\ S_4\ O_6$

in

1 Aeq. Sinapolin	=	$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2$
2 „ Kohlensäure	=	$C_2\ O_4$
2 „ Schwefelwasserstoff	=	$H_4\ S_4$
		$C_{16}\ H_{16}\ N_2\ O_6\ S_4$.

Die gebildeten 4 Aeq. Schwefelwasserstoff setzen sich mit 4 Aeq. Bleioxyd in Schwefelblei und Wasser um.

Bei der Bildung des ölartigen Körpers $C_{14}\ H_{14}\ N_2\ S_2\ O_2$ und der Säure $C_8\ H_7\ N\ S_4$, durch Einwirkung von Kalihydrat, haben wir genau dieselbe Reaction; es werden auf dieselbe Quantität Senföl dieselbe Menge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gebildet; dieser Schwefelwasserstoff setzt sich aber im letzteren Falle nicht mit dem Kaliumoxyd um, sondern er wirft sich zur Hälfte auf das Sinapolin, zur Hälfte auf unzerlegtes Senföl.

1 Aeq. Sinapolin	=	$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2$
4 „ Schwefelwasserstoff		$H_4\ S_4$
1 „ Senföl		$C_8\ H_5\ N\ S_2$
		$C_{22}\ H_{21}\ N_3\ O_2\ S_6$.

geben :

1 Aeq. des ölartigen Körpers	$C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_2\ S_2$
und 1 „ der Säure	$C_8\ H_7\ N\ S_4$
	$C_{22}\ H_{21}\ N_3\ O_2\ S_6$.

Die Hälfte des an das Senföl getretenen Schwefelwasserstoffs giebt ihren Wasserstoff an den Sauerstoff des Kalis ab, es entsteht die Kaliumverbindung der neuen Säure :

$$C_8\ H_5\ N\ S_2, \left.\begin{matrix} S\,H \\ S\,K \end{matrix}\right\}$$

Der ölartige Körper läfst sich hiernach als die Schwefelwasserstoff-Verbindung des Sinapolins betrachten, die Säure als die Schwefelwasserstoff-Verbindung des Senföls :

Oelartiger Körper $C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2 + 2\ SH$

Säure $C_8\ H_5\ N_2\ S_2 + 2\ SH.$

Das, der Anzahl seiner Kohlenstoffatome nach in die Benzoylreihe gehörende Sinapolin, ist seiner Formel nach Bittermandelöl + 2 Aeq. Ammoniak :

$$C_{14}\ H_6\ O_2 + N_2\ H_6 = C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2.$$

Der ölartige Körper ist dann die entsprechende Schwefelammonium-Verbindung des Bittermandelöls :

$$C_{14}\ H_6\ O_2 + N_2\ H_8\ S_2 = C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_2\ S_2.$$

Durch Aufnahme von Ammoniak, bei der Bildung des Thiosinammins, ändert sich, wie es scheint, in dem Senföl die Anordnung der Elemente seines Radikals. Das mit Ammoniak verbundene Senföl giebt bei Behandlung mit schweren Metalloxyden nur Schwefelwasserstoff ab, aller Kohlenstoff bleibt in der neugebildeten Base. Zwischen dem Thiosinammin und dem syrupartigen Sinammin stellen sich, in Bezug auf ihre Constitution, ganz dieselben Verhältnisse heraus, wie zwischen dem Sinapolin und dem ölartigen schwefelhaltigen Körper. Das ganze Verhalten des Sinammins spricht dafür, dafs es eine mit Ammoniak gepaarte Basis ist, worin die eine Hälfte des Ammoniaks weniger innig gebunden ist, als die andere, die man sich mit 8 At. Kohlenstoff vereinigt denken mufs; wir hätten dann :

$$\text{Sinammin}\quad C_8\ H_6\ N_3 = \left.\begin{matrix} C_8\ H_3\ N \\ H_3\ N \end{matrix}\right\}$$

Das Thiosinammin wäre dann die Schwefelwasserstoff-Verbindung des Sinammins, denn :

$$\text{Thiosinammin}\quad C_8\ H_8\ N_2\ S_2 = \begin{matrix} C_8\ H_3\ N \\ H_3\ N \end{matrix}\left\{\begin{matrix} SH \\ SH. \end{matrix}\right.$$

Ich bin weit entfernt, diesen Formeln den Werth der ab-

soluten Richtigkeit beizulegen; die Beweglichkeit der Elemente einer stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindung wie das Senföl, läfst ohne Zweifel mehr als eine Betrachtungsweise über seine Constitution zu, von denen auch mehrere gleichgut mit dem Ergebnifs des Versuchs harmoniren können, ohne dafs defshalb eine davon die wahre seyn mufs. Diese Art des Ausdrucks in Formeln, sey sie nun ganz wahr oder der Wahrheit nur nahe kommend, versinnlicht uns wenigstens gewisse Zersetzungsweisen, sie giebt uns Rechenschaft über den Erfolg eines Versuchs, sie erleichtert unsere Gesammtvorstellung über die Natur dieser Körper und sie giebt uns den Schlüssel zur Lösung neuer Räthsel, das Material zur Stellung neuer Fragen an die Hand. Von diesem und keinem anderen Gesichtspuncte möchte ich vorläufig auch die nachstehende Ansicht über die Constitution des Senföls selbst betrachtet sehen.

Suchen wir in dem Gebiet der organischen Chemie nach einem Analogon in der Zersetzungsweise schwefel- und stickstoffhaltiger Körper, wie sie uns das Senföl darbietet, so begegnen wir sogleich einem solchen in den Verbindungen des Schwefelcyans, namentlich in der des Schwefelcyanammoniums.

Setzt man, wie diefs Hr. Prof. Liebig in seiner Abhandlung über einige Stickstoffverbindungen *) gezeigt hat, Schwefelcyanammonium einer höheren Temperatur aus, so entweicht, neben anderen Producten, *Schwefelkohlenstoff* und aus dem rückständigen Melam entsteht durch Einwirkung gewisser Agentien eine Reihe von *basischen* Körpern.

Das Senföl verliert, bei Einwirkung von Metalloxyden, Schwefel und Kohlenstoff im Verhältnifs wie im Schwefelkohlenstoff; es entsteht eine Anzahl neuer Producte von basischen Eigenschaften. Dieses Verhalten läfst auf eine Schwefelcyan verbindung schliefsen, selbst dann, wenn dieses Schwefelcyan,

*) Annal. d. Pharm. Bd. X. S. 15.

als solches, nicht darin nachweisbar ist; man weifs jetzt, dafs sich das Radikal, das Schwefelcyan, aus Schwefelcyankalium so wenig abscheiden läfst, als aus Senföl; man erhält durch gewisse Zersetzungen gelbe, pulverige, schwefelreiche Körper von wechselnder Zusammensetzung; ich habe in dem Obigen die Analyse einer Substanz mitgetheilt, die sich von selbst aus dem Senföl abgeschieden hatte, uud die den eben erwähnten Körpern an die Seite gestellt werden kann.

Die schöne Untersuchung von Wertheim *) über das Knoblauchöl enthält, wie ich glaube, den Schlüssel zur Constitution des Senföls, der ohne die Kenntnifs des Schwefelallyls, und allein von der den Schwefelcyanverbindungen eigenthümlichen Zersetzungsweise ausgehend, in den Augen des sich streng an Thatsachen haltenden Forschers immer von zweifelhaftem Werthe gewesen wäre.

Betrachtet man das Senföl als die Schwefelcyanverbindung des Allyls, so haben wir folgende Reihe :

Allyl	$C_6\ H_5$.
Allyloxyd	$C_6\ H_5\ O$
Allylsulfür (Knoblauchöl)	$C_6\ H_5\ S$.
Allylsulfocyanür (Senföl)	$C_6\ H_5,\ C_2\ N\ S_2$.
Allylsulfocyanür-Schwefelwasserstoff	$C_6\ H_5,\ \left.\begin{matrix} C_2\ N\ S_2 \\ S_2\ H_2 \end{matrix}\right\}$

Einen der letzteren Verbindung, der durch Kalihydrat aus dem Senföl entstehenden Säure nämlich, analogen Körper besitzen wir in dem von Zeise **) kürzlich beschriebenen Zweifach-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan, $C_2\ N\ S_2 + S_2\ H_2$, das seinem Verhalten gegen Bleioxyd und weingeistige Kalilösung zu Folge bestimmt eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelcyan zu seyn scheint. — Die genannte Verbindung aus Senföl

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI. S. 289.

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XVLIII. S. 95.

läfst sich zusammengesetzt betrachten aus Schwefelblausäure und aus Allylsulfür-Schwefelwasserstoff :

$$\left.\begin{array}{l} C_6\ H_5\ S\ +\ SH \\ C_2\ N\ S_2\ +\ H. \end{array}\right\}$$

Diese Anordnung würde eher erklären, warum in dem von mir analysirten Bleisalze nur die Hälfte des an Schwefel gebundenen Wasserstoffs durch das Metall vertreten wird; das Bleisalz wäre dann :

$$\left.\begin{array}{l} C_6\ H_5\ S\ +\ SH \\ C_2\ N\ S_2\ +\ Pb \end{array}\right\}$$

Nach einer anderen, jedoch minder wahrscheinlichen Betrachtungsweise wäre das Senföl Acroleïn (Acryloxydhydrat), in welchem aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, plus 1 Aeq. Blausäure. Die Formel des Acroleïns ist nach Redtenbacher :

Acryloxydhydrat $C_6\ H_3\ O + HO.$

Acrylsulfür-Schwefelwasserstoff + Blausäure $\left.\left\{\begin{array}{l} C_6\ H_3\ S + HS \\ C_2\ N\ \ H \end{array}\right.\right\} = C_8\,H_5NS_2$

Diese rationelle Formel des Senföls hielt ich, von bekannten Körpern ausgehend, vor der Kenntnifs des Allyls, nicht für unwahrscheinlich; sie erklärt das Austreten des Schwefels als Schwefelkohlenstoff gleich gut; das Acroleïn, die wasserhaltige Sauerstoffverbindung des Acryls, ist ein Product des Pflanzenlebens; es ist, seiner Formel nach wenigstens, in den meisten neutralen Fetten mit einer Säure verbunden, warum sollte die entsprechende Schwefelverbindung des Acryls nicht ebenfalls in dem Samen des Senfs gebildet werden und sich mit einer Säure, mit Blausäure, deren Vorkommen in vielen Pflanzen längst nachgewiesen ist, zu Senföl verbinden, welches letztere dem Acroleïn in der Heftigkeit des Geruchs und in seiner Wirkung auf die Augen keineswegs nachsteht.

Ueber das flüchtige Oel der Alliaria officinalis; von *Theodor Wertheim.*

Die zur Familie der Cruciferen gehörige Alliaria officinalis De Cand. (Erysimum Alliaria L.) zeichnet sich bekanntlich durch den starken Knoblauchgeruch ihrer Blätter aus; eine Eigenschaft, der sie sowohl diese lateinische Benennung, als auch ihren deutschen Namen, Knoblauchkraut, zu verdanken hat. Nicht so bekannt dürfte es seyn, dafs die Wurzel dieser Pflanze, besonders im ersten Frühjahr, bevor die Blattvegetation noch stärker entwickelt ist, durch Geruch und Geschmack sehr deutlich an die Wurzel des Meerrettigs erinnert. Was diese letztere betrifft, so wurde durch die im hiesigen Laboratorium neuerlich ausgeführte Untersuchung Hubatka's *) die Identität des flüchtigen Oels, das sie enthält, mit dem flüchtigen Oele des schwarzen Senfes zur Evidenz bewiesen. Ein, wiewohl geringerer Gehalt an Senföl, schien also auch in der Wurzel von Alliaria officinalis zu vermuthen. Ich nahm daher im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher eine Untersuchung dieser Pflanze in dem angedeuteten Sinne vor. Da dieselbe ein sehr häufig vorkommendes Gartenunkraut ist, so war das Sammeln mit keinen grofsen Schwierigkeiten verknüpft. 25 Pfd. der frischen Wurzel wurden sorgfältig zerkleinert in einer gläsernen Retorte mit Wasser destillirt. Man erhält aus der angegebenen Quantität beiläufig 4 Grm. eines flüchtigen Oeles, das seinen Geruch und seinen übrigen Eigenschaften nach von Senföl schlechterdings nicht zu unterscheiden ist. Beim Versetzen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit verschwindet nach einiger Zeit die ganze Menge des Oeles, beim nachherigen Abdampfen der Flüssigkeit kommen Krystalle zum Vorschein, die ganz das äufsere Ansehen und das Verhalten von Senfölammo-

*) Diese Annal. Bd. XLVII S. 153.

niak besitzen. Auf 74° erhitzt, schmelzen sie und bilden ein wasserklares Fluidum. Beim Erstarren nimmt die Masse ein concentrisch-strahliges Gefüge an. Die Analyse gab folgendes Resultat :

0,2908 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,4405 Grm. Kohlensäure und 0,1885 Grm. Wasser.

0,2650 Grm. lieferten ferner behufs der Stickstoffbestimmung mit einem Gemenge von Kalk und Aetznatron geglüht, nach der Methode von Will und Varrentrapp, 0,4430 Grm. metallisches Platin.

Der Schwefelgehalt wurde aus dem Verluste bestimmt.

Diefs giebt in 100 Theilen :

				berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	606,83	—	41,48	—	41,65
8 »	Wasserstoff	99,84	—	6,82	—	7,20
2 »	Stickstoff	354,08	—	24,20	—	24,00
2 »	Schwefel	402,33	—	27,50	—	27,15
1 At.	Senfölammoniak	1463,08	—	100,00	—	100,00.

Die untersuchte Verbindung ist mithin Senfölammoniak, und das Resultat der Analyse bestätigt daher vollkommen die oben ausgesprochene Vermuthung, dafs das flüchtige Oel der Wurzel von Alliaria officinalis gleichfalls identisch ist mit dem flüchtigen *Senföl.* — Es schien mir nun um so interessanter, zu erfahren, ob der Geruch der Blätter in der That, so wie es zu erwarten stand, von einem Gehalte an Knoblauchöl herrühre? Zu diesem Ende wurden kurz vor dem Eintritte der Blüthezeit Blätter und Stengel von Alliaria officinalis sorgfältig von den Wurzeln gesondert, in gröfserer Menge der Destillation unterworfen; allein es gelang mir nicht, eine irgend erkennbare Menge von Knoblauchöl zu gewinnen; das Wasser jedoch, das man hierbei erhält, besitzt in noch höherem Grade als die Pflanze den charakteristischen Geruch und Geschmack des Knoblauchs. So wenig entscheidend nun auch dieser Versuch für die Bejahung der

Frage ausfiel, so ist er doch noch weniger geeignet, sie verneinend zu beantworten. Von einer andern Seite aber ergiebt die Vergleichung der Formeln des Senföls und Knoblauchöls allerdings die Möglichkeit innigerer Beziehungen zwischen beiden, durch welche ihre präsumirte Coëxistenz in verschiedenen Theilen eines und desselben Pflanzenkörpers zur Genüge erklärt würde. Die Formel des Knoblauchöls ist nämlich:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Allyl}\\(C_6\,H_5)\end{matrix}\right\} + S = \text{Schwefelallyl};$$

die empirische Formel des Senföls ist:

$$C_8\ H_5\ S_2\ N;$$

letztere giebt anders gruppirt den Ausdruck:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Allyl}\\(C_6\,H_5)\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Schwefelcyan}\\(C_2\ N\ S_2)\end{matrix}\right\} = \text{Schwefelcyanallyl}.$$

Für diese Ansicht von der Zusammensetzung des Senföls, spricht auch der Umstand, dafs in den Samen und Blüthen der Cruciferen mehrfach freie Schwefelcyanwasserstoffsäure oder doch Verbindungen derselben beobachtet wurden. Betrachtet man demgemäfs Knoblauchöl und Senföl als Verbindungen eines und desselben, oder vielleicht auch nur isomerer Radikale, so läfst sich ihr gleichzeitiges Auftreten in verschiedenen Theilen derselben Pflanze leicht aus der nämlichen Quelle ableiten.

Es könnte etwa ursprünglich das Oxyd $(C_6\ H_5) + O$ vorhanden seyn, welches sodann einerseits in der Wurzel in Schwefelcyanallyl, andrerseits in den Blättern und der Blüthe in Schwefelallyl verwandelt würde. Es ist wohl hier der geeignete Ort, eine Beobachtung zu erwähnen, die ich bei Gelegenheit meiner Arbeit über das Knoblauchöl oft zu machen Gelegenheit hatte. Ich nahm nämlich nicht selten in einer gewissen Entfernung von Gefäfsen, worin Knoblauchöl aufbewahrt wurde, oder von dem Apparate, worin die Destillation stattfand, einen deutlichen Geruch nach Meerrettig wahr, es fiel dieser Umstand auch Andern,

aufser mir, vielfach auf; ich weifs ihn mir bis jetzt kaum anders zu erklären, als durch die Annahme, dafs das Knoblauchöl in Allium sativum von Spuren von Senföl begleitet sey, welches sich dann im Producte der Destillation, mittelst der penetranten Beschaffenheit seines Geruches, auf eine gröfsere Distanz wahrnehmbar zu machen vermag, als diefs beim Knoblauchöl der Fall ist. Vielleicht wird der weitere Verlauf meiner Arbeit über die Allylreihe Anhaltspunkte für bestimmtere Beobachtungen in dieser Hinsicht liefern.

Einige Bemerkungen über das Chloranil;

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf den Indigo, erhielt Erdmann *) unter den letzten Producten dieser Reaction einen wasserstofffreien, krystallisirten Körper, welchem er den Namen Chloranil beilegte. Dieser Stoff, ausgezeichnet durch eine Reihe bemerkenswerther Metamorphosen, welche er unter dem Einflusse der Alkalien erleidet, ist von Erdmann sorgfältig studirt worden; aus seinen Versuchen ergab sich als Ausdruck für die Zusammensetzung des Chloranils die Formel :

$$C_6\ Cl_2\ O_2.$$

Derselbe Körper ist neuerdings der Ausgangspunkt einiger interessanter Erörterungen geworden, welche Laurent **) der Akademie zu Paris vorgelegt hat. Der Ansicht dieses Chemi-

---

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXII. S. 279.

**) Comptes rendus T. XIX. Nr. 6. S. 316.

kers zu Folge ist das Aequivalent des Chloranils doppelt so grofs, seine Zusammenstellung mithin durch die Formel :

$$C_{12}\ Cl_4\ O_4$$

darzustellen.

Die Methode, nach welcher Erdmann das Chloranil darstellte, ist umständlich und nur wenig ergiebig. Er erhielt dasselbe nämlich durch Einleiten eines Chlorstromes in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin. Folgende Gleichung veranschaulicht den Uebergang des Chlorisatins in Chloranil.

$$\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}N\,O_4}_{\text{Chlorisatin.}} + 8\,O + 4\,Cl = \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}} + 4\,CO_2 + NH_3 + ClH.$$

Der Vorgang ist aber keineswegs so einfach, es bildet sich gleichzeitig gechlorte Chlorindoptensäure (Chlorophenussäure Laurent's *)), sowie mehrere andere Nebenproducte, und man gewinnt eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge Chloranils.

Einige Zeit später wurde das Chloranil von neuem unter anderen Verhältnissen beobachtet. Bei einer Untersuchung über die blaue Färbung, welche das Anilin durch die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors annimmt, fand Fritzsche **), dafs sich bei fortgesetzter Einwirkung einer Mischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure auf Anilin ebenfalls Chloranil erzeugt. Im Verlaufe einer Arbeit über die organischen Basen des Steinkohlentheeröls ***), habe ich Gelegenheit gehabt, diese Angabe zu bestätigen. Man erhält den ganzen Kohlenstoffgehalt des

---

*) Ann. de chim. et de phys. 3me sér. T. III p. 498.

**) Bullet. scient. de St. Pétersb. 1843 T. I p. 103.

***) Diese Ann. Bd. XLVII S. 66.

Anilins in der Form von Chloranil, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}},\ 4O + 8Cl = \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Chloranil.}} + NH_3 + 4\ ClH.$$

Die innigen Beziehungen, welche zwischen dem Anilin und der Phenylreihe bestehen, führte mich auf die Idee, die Darstellung des Chloranils auch aus verschiedenen anderen Gliedern dieser Körpergruppe zu versuchen. Ich erkannte bald, dafs das Chloranil ziemlich häufig als letztes Zersetzungsproduct organischer Körper unter dem vereinten Einflusse des Sauerstoffs und Chlors sich bildet.

Ich begann meine Versuche mit dem Phenylhydrat. Als Oxydationsmittel wählte ich wieder eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, in welcher Sauerstoff und Chlor disponibel sind.

Uebergiefst man Phenylhydrat, in einer Porcellanschale, mit starker Chlorwasserstoffsäure und wirft nach und nach kleine Krystalle von chlorsaurem Kali in die Flüssigkeit, so erfolgt eine lebhafte Reaction, das farblose Oel nimmt eine rothbraune Farbe an und verdickt sich. Hat die Einwirkung lange genug fortgedauert, so verwandelt es sich allgemach seiner ganzen Masse nach in eine hellgelbe, krystallinische Materie, welche nichts anderes als Chloranil ist.

Zu dieser vollkommenen Umwandlung ist eine ziemlich lange Zet erforderlich; auch ist es zweckmäfsig, gegen Ende Feuer zu geben, um die Einwirkung zu unterstützen. Ich habe versucht, die Zeit etwas abzukürzen, indem ich mich einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrat bediente. Die Umwandlung erfolgt allerdings rascher, allein eine grofse Menge chlorsauren Kalis wird hierbei durch Umwandlung des Alkohols im Essigäther vergeudet. Jedenfalls mufs man bei Gegenwart von Alkohol die Anwendung zu starker Chlorwasserstoffsäure oder zu

rasches Eintragen gröfserer Mengen chlorsauren Kalis vermeiden, indem sich die Masse leicht mit Explosion entzündet. Diese Explosionen erfolgen auch bisweilen, wenn kein Alkohol zugesetzt worden ist, wefshalb es immer zweckmäfsig ist, die Operation in Schalen vorzunehmen.

In kürzester Zeit und mit geringstem Aufwand von chlorsaurem Kali erfolgt die vollkommene Umwandlung, wenn man eine siedend gesättigte Lösung von Phenylhydrat in Wasser anwendet. Man kann geradezu einen wässerigen Auszug des Steinkohlentheeröls nehmen; dieser enthält Anilin und Phenylhydrat. Beide verwandeln sich in Chloranil *). Die Ausbeute ist jedoch auf diesem Wege, wegen der geringen Löslichkeit des Phenylhydrats und Anilins in Wasser, immer nur beschränkt.

Um das Chloranil zu reinigen, hat man es nur mit Wasser zu waschen, welches das anhängende Chlorkalium auflöst, und dann aus Alkohol umzukrystallisiren. Der Alkohol löst das Chloranil in der Wärme, obgleich schwierig; beim Erkalten fällt fast alles wieder heraus.

Ich habe die Eigenschaften der auf diesem Wege gewonnenen Substanz auf's Genaueste mit denen verglichen, welche Erdmann in seiner Abhandlung von dem Chloranil angiebt. Sie stimmen vollkommen miteinander überein. Der Körper, welchen ich aus Phenylhydrat erhielt, ist in Wasser unlöslich, wie bemerkt, schwierig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Aether. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln krystallisirt er in glänzenden goldgelben Blättchen; die Mutterlauge färbt sich bei Gegenwart von Sauerstoff violett. Der Körper ist flüchtig,

---

*) Bei einem Versuche das Steinkohlentheeröl selbst mit der Oxydationsmischung zu behandeln, wurde kein Chloranil wahrgenommen, offenbar weil seine Menge gegen die der übrigen Producte, welche sich bilden, verschwindet. *A. W. H.*

bei 150° fängt er an zu verdampfen, zwischen 210 bis 220° geht die Sublimation sehr schnell von Statten. Erhitzt man ihn rasch über diese Temperatur hinaus, so schmilzt er erst und verkohlt sich dann. Die sublimirte Substanz stellt ein äufserst zartes, leichtes, irisirendes Krystallpulver dar. Von Säuren wird sie nicht angegriffen, von den Alkalien dagegen mit der gröfsten Leichtigkeit verändert.

Uebergiefst man die Krystalle mit verdünnter Kalilauge, so färben sie sich im ersten Augenblicke schwarz mit einem Stich in's Grüne, beim Erwärmen aber lösen sie sich zu einer bluthrothen Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten purpurfarbige, glänzende Nadeln eines organischen Kalisalzes anschiefsen. Wirft man diese Nadeln in verdünnte Salzsäure, so nehmen sie, ohne ihre Gestalt zu ändern, eine mennigrothe Farbe an. Diese Krystalle sind in salzsäurehaltigem Wasser ganz unlöslich, in reinem Wasser dagegen lösen sie sich mit prachtvoll violetter Farbe auf. Zusatz von Salzsäure entfärbt diese Lösung augenblicklich; nach einiger Zeit schlagen sich wieder rothe Krystallflitter nieder.

Nach dem Vorhergehenden kann über die Identität der aus dem Phenylhydrat erhaltenen Substanz mit Erdmann's Chloranil kein Zweifel herrschten. Ich habe sie nichts destoweniger einige Mal verbrannt. Die Analysen wurden jedoch mit einem Producte angestellt, welches nur aus Alkohol umkrystallisirt und nicht sublimirt worden war. Die so erhaltene Substanz ist jedoch, wie schon Erdmann fand, noch nicht vollkommen rein. In fünf Analysen erhielt Erdmann einen constanten Ueberschufs an Kohle; auch meine Analysen sind von demselben Fehler behaftet, wodurch die gefundene Chlormenge sich natürlich verringern mufste.

Der Kohlenstoff wurde mit chromsaurem Bleioxyd, das Chlor durch Verbrennen mit Kalk bestimmt.

I. 0,5845 Grm. Substanz gaben 0,6474 Grm. Kohlensäure und 0,0212 Grm. Wasser.

II. 0,4615 Grm. Substanz gaben 0,5090 Grm. Kohlensäure und 0,0120 Grm. Wasser.

III. 0,2555 Grm. Substanz gaben 0,5820 Grm. Chlorsilber.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.		II.		III.
Kohle	30,20	—	30,07	—	—
Wasserstoff	0,40	—	0,28	—	—
Chlor	—	—	—	—	56,20.

Erdmann fand als Mittel von fünf Verbrennungen des aus Alkohol krystallisirten Chloranils 30,20 *) pC. Kohle.

Folgendes ist die theoretische Zusammensetzung des Chloranils :

12 Aeq. Kohle	900,00	—	29,33
4 „ Chlor	1770,60	—	57,66
4 „ Sauerstoff	400,00	—	13,01
	3070,60	—	100,00.

Vergleicht man die Formeln des Phenylhydrats und des Chloranils, so übersieht man mit grofser Leichtigkeit den Uebergang der einen Verbindung in die andere :

$$\underbrace{C_{12}\,H_6\,O_2}_{\text{Phenylhydrat.}} + 2\,O + 10\,Cl = \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}} + 6\,ClH.$$

Diese Gleichung giebt das Finalresultat der Zersetzung; der Erzeugung des Chloranils geht jedoch die Bildung einer anderen Verbindung voraus. Unterbricht man die Einwirkung, wenn sich das Phenylhydrat ziemlich verdickt hat, so erstarrt es beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei, in welchem das Chloranil von einer rothen, zähen, widerlich riechenden Harzmasse eingehüllt ist, die sich in jedem Verhältnifs in Alkohol löst. Man kann sie daher mit der gröfsten Leichtigkeit von dem Chlor-

*) Nach C = 75 umgerechnet.

anil trennen. Unterwirft man die alkoholische Lösung der harzigen Masse der Destillation, so geräth dieselbe, nachdem der Alkohol übergegangen ist, in Flufs, unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure destillirt ein schweres rothes Oel über, welches bisweilen in der Vorlage erstarrt. In der Retorte bleibt Kohle zurück.

Das auf diese Weise erhaltene Destillat löst sich in Ammoniak und Kali auf. Eine solche Lösung, bei welcher man einen Ueberschufs von Kali vermieden hat, erzeugt in Kupfer- und Silberlösungen die purpurvioletten und gelben Niederschläge, welche die beiden Chlorindoptensäuren (Chlorophenissäure und Chlorophenussäure) charakterisiren.

Die Umstände, unter welchen sich die Säure gebildet hatte, machte es nicht unwahrscheinlich, dafs sie gechlorte Chlorindoptensäure (Chlorophenussäure) sey, zumal sie auch auf dem Wege, welchen Erdmann ursprünglich einschlug, als Begleiterin des Chloranils auftrat. Möglicherweise konnte sie aber auch Chlorophenissäure oder ein Gemenge beider Säuren seyn.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, zersetzte ich die filtrirte Kaliverbindung des Destillates mit Schwefelsäure, wodurch ein schwach gefärbter Niederschlag entstand, welcher auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser eine Zeit lang bei gelinder Wärme geschmolzen wurde. Bei der Destillation der trocknen Masse verdichtete sich ein farbloses Oel, das in der Vorlage und im unteren Theile des Retortenhalses zu einer festen Masse von krystallinischem Gefüge erstarrte, welche bis auf den Geruch die gröfste Aehnlichkeit mit Stearinsäure hatte.

Bei der Chlorbestimmung, durch Glühen mit Kalk u. s. w., wurden folgende Zahlen erhalten :

0,5229 Grm. Substanz gaben

1,1334 Grm. Chlorsilber,

entsprechend 53,47 pC. Chlor.

Aus dieser Bestimmung ergab sich, dafs die analysirte Säure reine Chlorphenissäure gewesen war.

Die Formel derselben :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O, HO$$

verlangt 53,51 pC. Chlor, während die Chlorophenussäure :

$$C_{12}\ Cl_5\ O, HO$$

66,50 pC. Chlor enthält.

Man kann auf diese Weise sehr rasch grofse Mengen von Chlorophenissäure bei der Darstellung des Chloranils als Nebenproduct gewinnen.

Schon aus dem Vorhergehenden erhellt, dafs die Chlorophenissäure in Chloranil übergehen kann. Ich habe mich hiervon aufserdem noch durch ein directes Experiment überzeugt.

$$\underbrace{C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O, HO}_{\text{Chlorophenissäure.}} + 4\ Cl + 2\,O = \underbrace{C_{12}\ Cl_4\ O_4}_{\text{Chloranil.}} + 3\ ClH.$$

Es lag nunmehr nahe, die Darstellung des Chloranils auch aus andern Gliedern der Phenylreihe zu versuchen.

Durch kürzere oder längere Einwirkung der Salpetersäure verwandelte Laurent das Phenylhydrat in Nitrophenessäure und Nitrophenissäure (Pikrinsalpetersäure). Beide Säuren gehen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali mit der gröfsten Leichtigkeit in Chloranil über. Bei der Nitrophenessäure ist es vortheilhaft, ihrer Unlöslichkeit in Wasser halber, eine alkoholische Lösung anzuwenden.

Durch Behandlung von Aloë mit Salpetersäure, hat Schunck *) vor einigen Jahren eine Säure dargestellt — er nannte sie Chrysolepinsäure — welche gleiche Zusammensetzung und

*) Diese Ann. Bd. XXXIX S. 7.

die gröfste Aehnlichkeit mit der Pikrinsalpetersäure hat, von dieser aber sich durch einige Abweichungen in den Verbindungen, welche sie eingeht, unterscheiden soll. Es war um so interessanter, mit dieser Säure die Darstellung von Chloranil zu versuchen, als Marchand *) neuerdings behauptet hat, dafs die Pikrinsalpetersäure und die Chrysolepinsäure identisch seyen. In der That verwandelt sich auch die Chrysolepinsäure in Chloranil; ich habe den Versuch mehrmals mit gleichem Erfolge angestellt, sowohl mit einem Producte, das ich selber bereitet, als auch mit einem Echantillon, welcher noch von Schunck herrührend, sich in der Sammlung des Hrn. Prof. Liebig befand.

Die neueren Untersuchungen von Gerhardt **) und Cahours ***) haben einen so innigen Zusammenhang zwichen den Salicylverbindungen und der Phenylreihe nachgewiesen, dafs sich mit Sicherheit der Uebergang dieser Verbindungen in Chloranil voraussehen liefs. Salicylige Säure (Salicylwasserstoff), Salicylsäure, Nitrosalicylsäure (Indigosäure, Anilsäure) brauchen in der That nur mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali zum Sieden erhitzt zu werden, um sich sogleich in Chloranil zu verwandeln. Die Umsetzung ist sehr einfach; der Kohleüberschufs dieser Verbindungen wird in der Form von Kohlensäure eliminirt. Der Uebergang der salicyligen Säure z. B. veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}\,H_5\,O_3,\,HO}_{\text{Salicylige Säure.}} + 10\,Cl + 4\,O = \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}} + 2\,CO_2 + 6\,ClH.$$

Die Benzoësäure ist bekanntlich mit der salicyligen Säure isomer; allein sie liefert, auf dieselbe Weise behandelt, kein

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 35.

**) Diese Ann. Bd. XLV S. 19.

***) Ann. de Chim. et de Phys. 3m sér. T. X p. 327.

Chloranil. Auch Nitrobenzinsäure, Benzol, Nitrobenzid, Binitrobenzid und Bittermandelöl, lassen sich nicht direct in Chloranil überführen.

Es blieb noch übrig, die Darstellung des Chloranils aus dem Körper zu versuchen, welcher die Hauptquelle aller Salicylverbindungen ist, nämlich aus dem Salicin. Wie zu erwarten stand, verwandelt sich auch dieses mit grofser Leichtigkeit in Chloranil. Diefs erklärt sich sehr einfach, wenn man sich erinnert, dafs das Salicin die Elemente von 3 Aeq. salicyliger Säure und 10 Aeq. Wasser enthält :

$$\underbrace{C_{42}\,H_{28}\,O_{22}}_{\text{Salicin.}} + 24\,Cl + 18\,O = 3\,\underbrace{(C_{12}\,Cl_4\,O_4)}_{\text{Chloranil.}} + 6\,CO_2 + 16\,HO + 12\,ClH.$$

Das Salicin ist seiner Löslichkeit in Wasser wegen vielleicht unter allen Verbindungen die geeigneteste, um das Chloranil in gröfserer Menge darzustellen. Man braucht nur Salicin und chlorsaures Kali in siedendem Wasser aufzulösen und der Flüssigkeit in kleinen Portionen Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen. Sogleich nimmt die Mischung eine tieforangegelbe Farbe an; nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Reaction, und neben den Zersetzungsproducten der Chlorsäure entwickelt sich eine reichliche Menge Kohlensäure. Die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit einer dichten Schichte kleiner schwefelgelber Chloranilkrystalle.

Man darf nicht umgekehrt das Salicin mit Chlorwasserstoffsäure erhitzen und in die Mischung Krystalle von chlorsaurem Kali werfen; durch die Einwirkung der Säure wird das Salicin in Saliretin verwandelt, welches sich nicht mehr in Chloranil überführen läfst. Selbst durch sehr lange anhaltendes Kochen des Saliretins mit der Oxydationsmischung erhält man nichts anderes als eine gelbe, unkrystallinische Masse, welche in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Ich habe eine Verbrennung des aus Salicin dargestellten Chloranils gemacht; es wurden folgende Zahlen erhalten :

0,373 Grm. Chloranil gaben 0,414 Grm. Kohlensäure.

Diefs entspricht :

30,27 pC. Kohle.

Weder Phloridzin noch Phloretin verwandeln sich in Chloranil; eben so wenig Cumarin und Zimmtsäure. Die drei erstgenannten Substanzen liefern bei der Einwirkung des chlorsauren Kalis gelbe harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Stoffe; die Zimmtsäure verwandelt sich in ein farbloses Oel, auf welches ich in einer anderen Abhandlung zurückkommen werde.

Es braucht kaum noch erwähnt zu werden, dafs wenn man Chloranil aus Isatin, Chlorisatin oder Bichlorisatin darstellen will, die Umwandlung durch Anwendung einer Mischung von Chlorwasserwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali weit rascher und vollständiger erfolgt, als wenn man durch die alkoholische Lösung Chlor strömen läfst. In wenigen Augenblicken ist die Metamorphose selbst beträchtlicher Mengen vollendet.

Auch Anthranilsäure erleidet begreiflich dieselbe Zersetzung:

$$\underbrace{C_{14}\ H_7\ N\,O_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + 4\,O + 8\,Cl = \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}} + 2\,C\,O_2 + N\,H_3 + 4\,Cl\,H.$$

Durch directe Einwirkung der Oxydationsmischung auf Indigo erhielt ich nur Spuren von Chloranil.

Schliefslich möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Anwendung des chlorsauren Kalis als Oxydationsmittel lenken; bis jetzt hat man sich seiner in der organischen Chemie nur selten bedient, und doch dürfte das Studium seiner Einwirkung in vielen Fällen zu bemerkenswerthen Resultaten führen. Ich habe unter anderen auch das neuerdings so interessant gewordene *Chinon* auf ähnliche Weise behandelt; dieser Körper geht mit der gröfsten Leichtigkeit in Chloranil über. In einer demnächst folgenden Abhandlung gedenke ich ausführlich auf diesen Gegenstand zurückzukommen und gleichzeitig einige An-

deutungen zu geben über die Beziehungen des Chinons zum Anilin, aus welcher Basis es sich ebenfalls darstellen läfst.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle (genannt Bonifaciusbrunnen) zu Salzschlirf im Fuldaischen; von Dr. *R. Fresenius* und Dr. *H. Will.*

Das schon seit einer Reihe von Jahren seiner Wirksamkeit nach erprobte Mineralwasser der dem Herrn Dr. med. Ed. Martiny gehörenden und von ihm gefafsten Bonifaciusquelle zu Salzschlirf, war bisher einer gründlichen chemischen Analyse noch nicht unterworfen worden. — Die Quelle liegt in dem von der Altfeld durchzogenen Thale, welches sich von Landenhausen nach Schlitz erstreckt, ganz dicht bei dem Dorfe Salzschlirf. — Von den zu beiden Seiten des Thales aufsteigenden mäfsig hohen Gebirgsreihen besteht die links gelegene (der Sodenberg) aus über einander lagernden Schichten von Basalt, Keuper- und buntem Sandstein, die rechts liegende aus Muschelkalk, buntem Sandstein, weifsem Sandstein und Basalt.

Die Quelle kommt durch ein 105 Fufs langes hölzernes Leitungsrohr zu Tage, welches, was die untersten 75 Fufs betrifft, unmittelbar durch das durch bunten Sandstein senkrecht hinabgetriebene Bohrloch eingelassen, weiter aufwärts von einem 30 Fufs tiefen, 4½ Fufs im Quadrat haltenden, aus 4 Zoll dicken Eichenbohlen gefertigten Schacht umgeben ist und oben in einen hölzernen, als Wasserreservoir dienenden, weiteren Cylinder mündet. Der Spiegel der Quelle ist im Durchschnitt etwa 8 Fufs tiefer, als die Oberfläche des sie umgebenden Erdbodens. Ihr Wasserstand ist jedoch nicht immer ganz gleich, sondern er wechselt nicht allein in verschiedenen Jahreszeiten, sondern auch am Morgen und Abend, bei bevorstehenden Stürmen, zur Zeit des

Neumondes und Vollmondes u. s. w. — Besonders stark ist der Wasserandrang vor Gewittern, während welchen die Quelle unter heftigem Aufschäumen ihr Wasser gegen 2 Fuſs über ihr gewöhnliches Niveau emporwirft und gelbe Flocken zu Tage bringt.

Diese von Herrn Dr. Ed. Martiny beobachteten Thatsachen finden in der Annahme ihre Erklärung, daſs das Wasser der Quelle schon in groſser Tiefe mit Kohlensäure gesättigt ist. Diese Sättigung hängt der Natur der Sache nach von dem Druck der Luftsäule ab, die auf dem Wasser lastet; läſst dieser (bei Stürmen, Gewittern etc.) plötzlich nach, so wird eine der Differenz des Luftdrucks entsprechende Menge Kohlensäure frei und verursacht, indem sie in dem engen Bohrloch in groſsen Blasen aufsteigt, die Hebung des Wassers über das gewöhnliche Niveau, das vermehrte Aufschäumen und die schaukelnde Bewegung, in der es sich befindet. Die gelben Flocken sind Ueberreste pflanzlicher Organismen niederster Art, auf welche sich durch Vermittlung der Kohlensäure gelöst gewesene Bestandtheile des Wassers (Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk etc.) abgelagert haben. Sie werden von den Wandungen der Holzröhren, an denen sie sich angelegt hatten, durch die gewaltsam hinaufdringenden Kohlensäureblasen weggerissen und zu Tage geführt.

Das Wasser der Quelle wird mit gröſstem, aus dem untenstehenden Ergebniſs unserer Analyse leicht abzuleitenden Erfolg sowohl innerlich, als zu Bädern angewendet, zu welch letzterem Behufe Herr Dr. Martiny ein überaus zweckmäſsig eingerichtetes Badehaus errichtet und durch eine hölzerne Röhrenleitung mit dem Wasserreservoir der Quelle in unmittelbare Verbindung gesetzt hat.

Die Temperatur der Quelle ist längeren Beobachtungen zufolge constant und unabhängig von der Jahreszeit. Sie betrug am 24. Mai 1844, bei 18,5° C. Temp. der Luft, 11° C. — Die Quantität des ausflieſsenden Wassers beträgt bei dem nied-

rigsten Wasserstande der Quelle in der Minute 19 Maafs, binnen 24 Stunden demnach 342 Ohm, bei höherem Wasserstande (also in der Regel) weit mehr. — Das Wasser ist farblos und krystallhell; frisch aus der Quelle genommen erscheint es weifs und schäumend von der Menge sich entwickelnder Kohlensäurebläschen. Lackmuspapier wird davon vorübergehend geröthet.

Der Geschmack des Wassers ist stark, prickelnd salzig, mit bitterlichem Nachgeschmack. Einen besonderen Geruch zeigt es weder so, noch nach dem Schütteln in halbgefüllter Flasche. — Wasser, welches seit anderthalb Jahren in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurde, zeigte sich nach Aussehen, Geruch, Geschmack und Wirksamkeit völlig unverändert.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das Verhältnifs der Gewichte gleicher Volumina destillirten Wassers und Mineralwassers war bei 12,5°C. = 111,0619 : 112,3019, woraus sich als specifisches Gewicht des letzteren 1,011164 ergibt.

Qualitative Analyse.

Das Wasser scheidet bei längerem Stehen an der Luft, meist an seiner Oberfläche, in dem Verhältnifs, als die Kohlensäure daraus entweicht, die darin gelöst gewesenen Bestandtheile als weifse Haut ab. Bei längerem Kochen erhält man dieselben vollständig als weifsen Niederschlag.

Derselbe besteht gröfstentheils aus kohlensaurem Kalk und enthält ausserdem kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd, Kieselsäure, sowie Spuren von phosphorsaurem Kalk, Manganoxyd, Quell- und Quellsatzsäure. Wird bei dem Kochen das verdunstende Wasser nicht ersetzt, so enthält der Niederschlag auch schwefelsauren Kalk. — In dem gekochten und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirten Wasser findet sich von Basen Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Kalk und Magnesia, von Säuren und sie vertretenden Körpern Schwefelsäure, Chlor, Jod, Brom und endlich Spuren von extraktiver organischer Materie.

Quantitative Analyse.

1) Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile. 224,604 Grm. Wasser gaben abgedampft wasserfreien Rückstand 3,0947 = 1,3778 pC.

Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls. 600,0 Grm. Wasser gaben bei längerem Kochen unter Ersetzung des verdunstenden Wassers einen Niederschlag, dessen Lösung in Salzsäure mit Salpetersäure zum Kochen erhitzt, dann mit Ammoniak versetzt und bei Luftabschlufs längere Zeit erwärmt 0,0010 Eisenoxyd lieferte. Diese entsprechen 0,00066 pC. = 0,00096 pC. kohlensaurem Eisenoxydul, welche enthalten 0,00038 Kohlensäure.

Zu bemerken ist, dafs der entstandene und als Eisenoxyd in Rechnung gebrachte Niederschlag, wie sich bei Versuchen in gröfserem Maafsstabe ergab, nicht völlig reines Oxyd war, sondern Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd enthielt, entstanden durch Umsetzung des Eisenchlorids mit phosphorsaurem Kalk. Die Quantität dieser Beimengung war jedoch so gering, dafs sie ohne Nachtheil vernachlässigt werden konnte.

3) Bestimmung des kohlensauren Kalks. Das in 2. erhaltene Filtrat gab, mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, nach dem Glühen des Niederschlags 0,3920 kohlensauren Kalk = 0,06533 pC. welche enthalten 0,03642 Kalk und 0,02891 Kohlensäure.

4) *Bestimmung der kohlensauren Magnesia.* Das Filtrat von 3. gab mit phosphorsaurem Natron versetzt nach dem Glühen des erhaltenen Niederschlags 0,0068 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,00113 pC., entsprechend 0,00085 kohlensaurer Magnesia, welche bestehen aus 0,00041 Magnesia und 0,00044 Kohlensäure.

5) Bestimmung des schwefelsauren Kalks. 600,0 Grm. gekochtes und filtrirtes Wasser gaben, mit oxalsaurem Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak gefällt, nach dem Glühen des erhaltenen Niederschlags, 0,6935 kohlensauren Kalk = 0,115583 pC. = 0,064724 Kalk, welche binden 0,09261 Schwefelsäure zu 0,15733 schwefelsaurem Kalk.

6) Bestimmung des schwefelsauren Kalis. 673,812 Grm. Wasser gaben nach Entfernung der Schwefelsäure und der Magnesia durch Barytwasser, nach Ausfällung des Barytüberschusses und des Kalks durch kohlensaures Ammoniak, nach Abdampfung der Lösung, Glühen des Rückstandes und Versetzen seiner weingeistigen Lösung mit Platinchlorid 0,3015 Kaliumplatinchlorid = 0,04474 pC. = 0,013674 Chlorkalium, = 0,00865 pC. Kali, welche binden 0,00737Schwefelsäure zu 0,01602 schwefelsaurem Kali.

7) Bestimmung des schwefelsauren Natrons. 449,208 Grm. Wasser gaben mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium versetzt 1,4178 schwefelsauren Baryt = 0,31576 pC. = 0,10853 Schwefelsäure. Davon sind gebunden:

an Kalk, nach 5 . . . 0,09261
„ Kali „ 6 . . . 0,00737

zusammen 0,09998

Rest 0,00855

welche binden Natron 0,00666

zu schwefelsaurem Natron 0,01521.

8) Bestimmung des Chlornatriums. 673,812 Grm. gaben, auf die in 6. angegebene Weise behandelt, 6,994 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium = 1,0379 pC.
Nach 6. ist das in dem Wasser enthaltene schwefelsaure Kali ausgedrückt in Chlorkalium = 0,0136 pC.

bleibt Chlornatrium 1,0243 pC.

entsprechend 0,54583 Natron. Davon sind gebunden an Schwefelsäure nach 7. 0,00666

Rest 0,53917

entsprechend 0,40123 Natrium,
welche binden 0,61040 Chlor

zu 1,01163 Chlornatrium.

9) Bestimmung des Chlors, Jods und Broms im Ganzen. 112,302 Grm. Wasser gaben 3,1525 Chlor-, Jod- und Bromsilber = 2,8071 pC.

10) Bestimmung des Jodmagnesiums. 805,44 Grm. der von dem beim Eindampfen entstandenen Niederschlage abfiltrirten Mutterlauge wurden zur Entfernung des aufgelösten Kalks und der Magnesia mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Alkohol so lange ausgezogen, bis die letztablaufenden Portionen nicht die geringste Reaction auf Jod mehr gaben; der alkoholische Auszug zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederum mit Alkohol extrahirt, der Auszug verdampft und der mit Wasser wieder aufgenommene Rückstand mit Palladiumchlorür im Ueberschufs versetzt. Der Niederschlag von Palladiumjodür, welcher sich nach vorhergegangenem Erwärmen binnen 24 Stunden abgesetzt hatte, wog nach vollständigem Auswaschen, bei 100° getrocknet 0,1175 Grm. — 100 Grm. Mutterlauge gaben demnach 0,01459 Grm. = 0,01025 Jod.

2,3785 Grm. Mutterlauge lieferten mit salpetersaurem Silber gefällt 1,528 Grm. Silberniederschlag.

100 Grm. des gewöhnlichen Mineralwassers gaben aber nach 9. 2,8071 Grm. Chlor-, Brom- und Jodsilber, woraus sich ergibt, dafs 100 Grm. Mutterlauge = 2289,0 Grm. Wasser ist.

Da demnach in 2289 Grm. Wasser 0,01025 Jod enthalten ist, so enthalten 100 Grm. Wasser 0,000447 Grm., welche binden 0,000044 Magnesium zu 0,000491 Jodmagnesium. (Die erwähnte Mutterlauge nahm mit Stärkekleister und wenig Chlorwasser versetzt alsobald eine tief indigblaue Farbe an, mit Palladiumchlorür aber entstand auffallenderweise kein Niederschlag, obgleich er der Concentration zufolge deutlich hätte entstehen müssen. Wir fanden, in Folge dieser Beobachtung, dafs die Gegenwart des Chlormagnesiums, wie auch die des Chlornatriums die Empfindlichkeit der genannten Reaction beeinträchtigt. Sobald diese Salze entfernt waren, erhielten wir den deutlichsten Niederschlag.

11) Bestimmung des Brommagnesiums. Die nach 10. erhaltene, von dem Palladiumjodür abfiltrirte Flüssigkeit wurde ganz mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag, welcher neben viel Chlorsilber alles Brom als Bromsilber enthielt, betrug 20,210 Grm.

Von diesem Niederschlage wurde ein Antheil in eine Kugelröhre gebracht, darin längere Zeit geschmolzen, nach dem Erkalten gewogen, sodann, während ein Strom trocknen Chlorgases hindurchgeleitet wurde, eine halbe Stunde im Schmelzen erhalten und nach dem Erkalten wieder gewogen.

1,4731 Grm.	verloren hierbei	0,0032 =	0,2172 pC.
3,6760 „	„ „	0,0070 =	0,1904 pC.
		Mittel	0,2038 pC.

Da nun eine Gewichtsabnahme von 43,00 einer Quantität Brom = 78,39 entspricht, so ergibt sich hieraus, dafs in 100 Theilen des Chlorbromsilbers 0,3715 Brom enthalten waren, demnach in 20,21 Grm. (der Totalmenge des erhaltenen Chlorbromsilbers) 0,07508 Grm. — Dieses Brom wurde erhalten aus 805,44 Grm. Mutterlauge = 18626 Grm. Wasser, in 100 Th. Wasser sind demnach enthalten 0,000402 Brom, welche binden 0,000065 Magnesium zu 0,000467 Brommagnesium,

12) Bestimmung des Chlormagnesiums. 898,4 Grm. Wasser gaben nach dem Kochen und Filtriren und nach Abscheidung des Kalks, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak einen Niederschlag, welcher beim Glühen lieferte 1,157 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,12884 pC. = 0,028958 Magnium. 600,0 Grm. gaben ferner 0,7627 Grm.

= 0,12700 pC. =		0,028752	„
	Mittel	0,028855	„
Davon sind gebunden an Jod	0,000044		
„ „ „ „ Brom	0,000065		
	zusammen	0,000109	„
	bleibt	0,028746	„
welche verbunden sind mit		0,080220	Chlor
	zu	0,108966	Chlormagnium.

13) *Bestimmung der Kieselerde.* 561,51 Grm. Wasser gaben 0,0064 Grm. Kieselsäure = 0,00114 pC.

14) *Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.* 360 Kubikcentimeter mit einem Stechheber aus der Quelle genommenen Wassers = 364,017 Grm. gaben mit Chlorcalcium und Ammoniak zusammengebracht bei 100° getrockneten Niederschlag

1)	1,9274 Grm.
2)	1,9050 „
Mittel	1,9162 „

= 0,52642 pC.

0,9466 Grm. dieses Niederschlages gaben, beim Zersetzen mit Salzsäure in einem geeigneten Apparat, Kohlensäure

	0,3512 Grm.
0,9466 Grm. gaben ferner	0,3476 „
Mittel	0,3494 „

= 36,91 pC.

0,52642 Grm. des Niederschlags, entsprechend 100 Theilen Wasser, liefern demnach 0,194301 Grm. Kohlensäure.

15) *Bestimmung der freien Kohlensäure.* Gesammtmenge der Kohlensäure = ... 0,194301 pC.

Gebundene Kohlensäure

an Kalk	0,02891	
„ Magnesia	0,00044	
„ Eisenoxydul	0,00038	
	zusammen	0,029730 pC.
	bleibt freie Kohlensäure	0,164571 pC.

= 83,002 CC. bei 0° = 86,3345 CC. bei 11°, als der Temperatur der Quelle.

Controlen.

I) 561,5 Grm. Wasser gaben im Ganzen direkt bestimmt

1,042 Grm. kohlensauren Kalk = 0,1855 pC. = 0,10442 Kalk.
Nach 3. ist an Kohlensäure gebunden 0,03642
Nach 5. ist an Schwefelsäure gebunden 0,06472

in Summa 0,10114 „

II) Nach 9 beträgt die Quantität des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen . . . . 2,807100 pC.

Davon geht ab die 0,000491 Jodmagnesium entsprechende Menge Jodsilber, nämlich 0,000828
Ferner die 0,000467 Brommagnesium entsprechende, mit 0,000958

zusammen 0,001786

Rest 2,805314 entsprechend Chlor 0, 69202

Nach 8. ist gebunden an Natrium . . 0,61040
„ 12. „ „ „ Magnesium 0,08022

Summa 0, 69062.

III) Nach 1. ist die Totalmenge der fixen Bestandtheile = 1,37780 pC

Die Einzelbestimmungen ergeben :

Kohlensauren Kalk	0,06533
„ Magnesia	0,00085
Schwefelsauren Kalk	0,15733
„ Kali	0,01602
„ Natron	0,01521
Chlornatrium	1,01163
Chlormagnesium	0,10896
Jodmagnesium	0,00049
Brommagnesium	0,00047
Eisenoxyd	0,00066
Kieselsäure	0,00114

zusammen 1,37809 pC.

Zusammenstellung.

I) In 1000 Theilen Wasser sind enthalten:

A. Fixe Bestandtheile:

a) In wägbarer Menge vorhandene:

Chlornatrium	10,1163
Chlormagnesium	1,0896
Jodmagnesium	0,0049
Brommagnesium	0,0047
Schwefelsaures Kali	0,1602
„ Natron	0,1521
„ Kalk	1,5733
Koklensaurer Kalk	0,6533
„ Magnesia	0,0085
„ Eisenoxydul	0,0096
Kieselsäure	0,0114

b) In unwägbarer Menge vorhandene:

Chlorlithium
Phosphorsaurer Kalk
Kohlensaures Manganoxydul
Quellsäure
Quellsatzsäure
Extractive organische Materie

Summe der fixen Bestandtheile: 13,7839

B. Flüchtige Bestandtheile:

Freie Kohlensäure	16457
Chlorammonium, Spuren	

Summe aller Bestandtheile: — 15,4296.

Die 1,6457 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen, wenn man unter 1 Th. 1 Grm. versteht, bei der Temperatur der Quelle 863,345 Cubikcentimetern.

Nach dem gefundenen specifischen Gewichte sind 1011,16 Gewichtstheile Mineralwasser = 1000 Volumtheilen. 1000 Ge-

wichtstheile des Wassers enthalten aber 863,345 C.C. Kohlensäure, 1011,16 demnach 872,9799. 1000 Volumtheile Mineralwasser enthalten folglich 872,9799 Volumina freie Kohlensäure.

II) Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

A. Fixe Bestandtheile:

Chlornatrium	77,69318	Gran
Chlormagnesium	8,36812	„
Jodmagnesium	0,03763	„
Brommagnesium	0,03609	„
Schwefelsaures Kali	1,23033	„
„ Natron	1,16812	„
„ Kalk	12,08294	„
Kohlensauren Kalk	5,01754	„
„ Magnesia	0,06528	„
„ Eisenoxydul	0,07372	„
Kieselsäure	0,08755	„
Summe der fixen Bestandtheile	105,86050	„

B. Flüchtige Bestandtheile:

Freie Kohlensäure	12,63897	„
Summe aller Bestandtheile	118,49947	„

12,63897 Gran Kohlensäure entsprechen 27,935 Cubikzollen (1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll) bei 11° C., als der Temperatur der Quelle.

Der Bonifaciusbrunnen gehört demnach zu den salinischen Säuerlingen. Ausgezeichnet durch die Menge der fixen Bestandtheile sowohl, als durch die Quantität der freien Kohlensäure, übertrifft er durch seinen Gehalt an Jod- und Brommagnesium die meisten ähnlichen Mineralwasser. Bemerkenswerth ist ferner das Vorwalten der schwefelsauren Salze, der bedeutende Gehalt an Chlormagnesium und der gänzliche Mangel an Chlorcalcium.

Hätte die Erfahrung es noch nicht bewiesen, so liefse sich mit Bestimmtheit aus den Resultaten der Analyse voraussagen, dafs die Wirkung des Wassers eben so kräftig als eigenthümlich seyn müsse.

Man kann daher nicht zweifeln, dafs die Salzschlirfer Mineralquelle bald den besten ähnlicher Art gleichgeachtet und in gewissen Fällen denselben vorgezogen werden wird.

Versuche zur Bestimmung der Nahrung, welche sich in dem Körper der Thiere fixiren;

von Dr. *F. Sacc.*

Versuch an Hühnern, welche mit Gerste gefüttert wurden.

Ehe ich die Resultate meines Versuches mittheile, halte ich es für nützlich, einige Details zu geben über die Art und Weise, wie er angestellt wurde und über die Umstände, welche ihn begleiteten, damit ein Jeder im Stande sey, ihn zu wiederholen, um sich von seiner Richtigkeit zu überzeugen und sich ein Urtheil zu bilden über den Grad von Genauigkeit, welchen man bei derartigen Versuchen zu erreichen im Stande ist.

Am 13. November 1843 verschaffte ich mir einen Hahn und eine Henne von englischer Raçe. Sie waren im Mai desselben Jahres ausgebrütet worden. Beide waren stark, vollkommen gesund und äufserst zahm. Der Hahn war schön rothgelb; die Henne blendend weifs. Bei ihrer Ankunft wurden sie in einen sehr geräumigen Käfig von Eisendraht gesperrt, dessen Gitterboden auf einem Zinkkasten ruhte, welcher zur Aufnahme dessen bestimmt ist, was die Hühner fallen lassen.

Sie empfingen ihre Nahrung in Zinkbüchsen, welche mit Genauigkeit tarirt worden; die eine enthielt die Nahrung im eigentlichsten Sinne des Wortes; die andere sehr reinen gewaschenen und gesiebten Quarzsand, die dritte zerstofsene Kreide.

Die Büchsen waren mit einem trichterförmigen Deckel versehen, so dafs die Hühner weder mit den Füfsen noch mit dem Schnabel etwas herauswerfen konnten. Das Wasser erhielten sie in einem Porcellangefäfs, es wurde alle Tage erneut, die anderen Substanzen nur jede Woche. Das angewandte Wasser war Brunnenwasser und enthält Kalksalze, welche indessen nicht bestimmt wurden, da man wegen der Veränderungen, welche es erleidet, die von den Hühnern genossene Menge nicht genau erfahren kann. Die Bestimmung, welche wohl nützlich gewesen wäre, war gleichwohl nicht unumgänglich nöthig, da die Hühner im Allgemeinen nur wenig trinken.

Meine Hühner erhielten während einiger Tage abwechselnd Waizen, Hafer, Kartoffeln und Gerste; vom 21. Nov. 1843 an aber gab ich ihnen aufser Wasser, Sand und Kreide *nur noch* Gerste. Sie durften ihren Käfig nie verlassen.

Ich hätte gewünscht, den Versuch nunmehr sogleich zu beginnen, konnte jedoch nicht dazu gelangen.

Am 6. Januar 1844, Abends, erkrankte die Henne, sie gab in reichlicher Menge sehr flüssige and stinkende Excremente von sich, welche nur aus den Schaalen der Körner bestand, welche durch eine klebrige farblose Materie verbunden waren. Sie reagirten alkalisch, während der braune Theil der normalen Excremente neutral und der weifse Theil, welcher aus Harnsäure und harnsauren Salzen besteht, sehr merklich sauer war. Sie fuhr jedoch fort, wie gewöhnlich zu fressen.

Am 13. Januar, Abends gegen 9½ Uhr, legte die Henne ein grofses Ei ohne Schaale, nur in ein Häutchen eingehüllt.

Em 14. Januar endlich, da ich sah, dafs sich die Hühner wohlbefanden, begann ich den Versuch. Ich bestimmte die Quan-

tität Gerste, welche sie frafsen und ihr Verhältnifs zu den ausgestofsenen Excrementen. Der Verlust mufste angeben, was in dem Körper fixirt, durch Respiration verbrannt oder durch die Haut secernirt worden war.

Zu dem Zwecke wurden an dem vorhergehenden Tage, Abends 9 Uhr, die Frefströge abgehängt. Am 14. Jan., Morgens 6 Uhr, gab ich ihnen:

Sand	689,865	Grm.
Kreide	89,228	»
Gerste	600,961	»

Der Sand war bei der Rothglühhitze getrocknet worden; das Gewicht der Kreide ist nach einer bei 100° getrockneten Probe berechnet worden, eben so das der Gerste. Dasselbe gilt für die ganze Dauer des Versuches.

Die Henne wog	626,160	Grm.
Der Hahn »	772,220	»

Die Henne gab keine zähen Experimente mehr, nichts desto weniger blieb ihr Bauch gespannt.

Am 17. Januar, Abends, schien die Henne unwohl und legte während der Nacht von Neuem ein Ei ohne Schale, welches 22,660 Grm. wog. Bei 100° getrocknet, wog es 7,897 Grm.

Während der Woche des Experimentes schienen die Hühner munter zu seyn und sich wohl zu befinden. Ich schlofs den Versuch am 21. Januar um 6 Uhr Morgens.

Es war zurückgeblieben:

Gerste	135,712	Grm.
Sand	584,350	»
Kreide	81,856	»
Die Henne wog	604,175	»
Der Hahn wog	790,725	»

Während der ganzen Dauer des Versuches wurden die Excremente mit der gröfsten Sorgfalt gesammelt, sie wurden an jedem Tage zur selben Stunde, mittelst eines Platinmessers, bis auf die letzte Spur aus dem Zinkgefäfs herausgenommen und bei

100° getrocknet, bis sie in einem trocknen Luftstrom nicht mehr an Gewicht verloren.

Sie wogen zusammen 229,0707 Grm.

Aus diesen Daten erhellt, dafs Hahn und Henne in einer Woche verzehrt haben :

Gerste	465,249	Grm.
Sand	105,515	„
Kreide	7,372	„
Das Gewicht des Hahns nahm zu um . . .	18,505	„
Das Gewicht der Henne verminderte sich um	21,985	„
Bringt man aber das Gewicht des gelegten Ei's in Anschlag, so hat sie in der That zuge-	22,660	„
nommen um	0,675	„

woraus man sieht, dafs das Assimilationsvermögen der Henne viel geringer war als das des Hahns, was offenbar dem leidenden Zustande zugeschrieben werden mufste, in welchem sie sich seit dem Eierlegen befand.

Nach Angabe der Bruttozahlen des Versuchs, gehe ich zu den Resultaten über, welche die chemische Analyse der Nahrung sowohl als der Excremente geliefert hat.

In dem Zustande, in welchem den Hühnern die Gerste dargeboten wurde, enthielt sie 13,370 pC. Wasser. Beim Einäschern enthielten 100 Theile trockene Gerste im Durchschnitt 3,3259 Thl. Asche. Bei der Analyse ergab diese einen Gehalt von 0,0028 Schwefel, welcher offenbar in der Form von schwefelsauren Salzen vorhanden war. Beim Verbrennen der trocknen Gerstekörnern mit Salpetersäure und Salpeter, wurden im Durchschnitt erhalten in 100 Thl. 0,1409 Thl. Schwefel.

Nach Abzug des Schwefelgehalts der Asche	0,0028
bleibt	0,1381

als Schwefelgehalt der organischen Bestandtheile der Körner.

Die Schwefelbestimmung der Gerstekörner war nothwendig, um zu wissen, ob man bei der Kohlensäurebestimmung auf den

Schwefelgehalt Rücksicht zu nehmen brauchte. Sie enthält indessen so wenig, dafs man ihn völlig vernachlässigen kann.

Nachdem der Aschegehalt bestimmt war, bot die Analyse der Gerste keine Schwierigkeit mehr.

Zwei Verbrennungen der Gerste (aschefrei) gaben folgende Resultate :

	I.		II.
Kohle	45,817	—	46,887
Wasserstoff	6,453	—	6,593
Stickstoff	2,281	—	2,281
Sauerstoff	45,449	—	44,239
	100,000	—	100,000.

Der Unterschied des Kohlenstoffgehaltes, welcher in beiden Analysen um ein Procent differirt, fällt im ersten Augenblicke auf. Wenn man aber erwägt, dafs sich in der zweiten Analyse auch der Wasserstoff bemerkbar vergröfsert hat, so erkennt man, dafs diese Abweichung die gewöhnlichen Fehlergränzen nicht überschreitet, welche bei der Analyse von Substanzen, die, wie die Gerste, sehr veränderliche Aschemengen enthalten, möglich sind. Die Abweichung im Kohlenstoffe ist daher wohl vorzugsweise dem Umstande zuzuschreiben, dafs zu der zweiten Analyse gröfsere Gerstenkörner angewendet wurden, als zur ersten, welche offenbar weniger Asche enthielten.

Aus den angeführten analytischen Resultaten ergiebt sich, dafs die im Jahre 1843 auf einem Basaltboden der Umgegend von Giefsen gewachsene Gerste folgende Zusammensetzung hat :

Kohle	45,4690
Wasserstoff	6,4815
Stickstoff	2,2810
Sauerstoff	42,4435
Asche	3,3250
	100,0000.

Die bei 100° in einem trocknen Luftstrom gewogenen Excremente wogen 229,0707 Grm.

100 Theile dieser Excremente hinterliefsen durchschnittlich 22,9821 Thl. Asche, welche 0,000013 Thl. Schwefel enthalten.

Mit Salpetersäure und Salpeter behandelt, gaben die Excremente 0,000008 Grm. Schwefel, nur wenig mehr demnach, als die in der Asche selbst enthaltene Menge. Da diese verschwindend kleinen Schwefelquantitäten die Analyse nicht beeinträchtigen konnten, so wurden sie wie bei der Gerste vernachlässigt.

Zur Asche der Excremente mufs noch hinzugerechnet werden der beigemengte Sand, welcher durch mechanische Mittel getrennt wurde und dessen Gewicht 68,9676 Grm. betrug. Die Excremente enthielten demnach :

Organische Stoffe	46,9104
Asche und Sand	53,0896
	100,0000.

Wenn der veränderliche Aschegehalt der Gerste eine Fehlerquelle darbot, so ist diefs nicht minder bei den Excrementen der Fall, denn aufser dafs sie nicht immer dieselbe Menge anorganischer, von der Gerste stammender Bestandtheile enthalten, sind ihnen auch immer noch die kleinen Kieselsteine beigemengt, welche sich trotz aller Sorgfalt aus der von den Hühnern verzehrten Gerste nicht vollkommen auslesen lassen. Eine andere Ursache von Irrthümern liegt in der ungleichen Vertheilung der Harnsäure und ihrer Salze an der Oberfläche der Excremente. Der Vereinigung dieser beiden Fehlerquellen schreibe ich die Abweichungen zu, welche meine mit vieler Sorgfalt angestellten Analysen ergaben :

Die Bestimmung des Stickstoffs ergab in zwei Versuchen :

I.	II.	Mittel.
3,980 —	4,121 —	4,050 pC.

Die Kohlenstoffbestimmungen machte ich mit chromsaurem

Bleioxyd. In allen Versuchen wurden die Excremente vollkommen trocken angewendet.

Folgende Zusammenstellung enthält die Resultate meiner Analyse, wobei die Asche abgerechnet ist.

	I.		II.		III.
Kohle	49,066	—	46,829	—	44,796
Wasserstoff	6,622	—	6,252	—	5,908
Stickstoff	4,050	—	4,050	—	4,050
Sauerstoff	40,262	—	42,869	—	45,246
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Im Mittel :

Kohle	46,8970
Wasserstoff	6,2607
Stickstoff	4,0500
Sauerstoff	42,7923
	100,0000.

100 Thl. bei 100° getrockneter Excremente enthalten demnach :

Kohle	21,9996
Wasserstoff	2,9369
Stickstoff	1,8999
Sauerstoff	20,0740
Asche u. Sand	53,0896
	100,0000.

Nach Vorausschickung dieser Zahlendetails gehe ich zu den Schlufsfolgerungen über.

Die Hühner haben gefressen 465,2490 Grm.

enthaltend :

Kohle	211,5440	"
Wasserstoff	30,1551	"
Stickstoff	10,6123	"
Sauerstoff	197,4680	"
Asche	15,4695	"
	465,2489 Grm.	

Sie haben ferner zu sich genommen:

Sand und	105,5150
Kreide	7,3720
	112,8870.

Auf der anderen Seite haben sie an Excrementen von sich gegeben 229,0707 Grm.

enthaltend:

Organische Materien	107,4579
Unorganische Materien	121,6128
	229,0707.

In den organischen Bestandtheilen der Excremente sind enthalten:

Kohle	50,3946
Wasserstoff	6,7275
Stickstoff	4,3521
Sauerstoff	45,9836
	107,4579.

Die unorganischen Bestandtheile enthalten:

Asche 52,6452	} —	121,6128
Sand 68,9676		229,0706.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Hühner absorbirt haben:

Kohle	161,1494 Grm.
Wasserstoff	23,4276 »
Stickstoff	6,2602 »
Sauerstoff	151,4844 »
Asche u. Sand	6,7437 »
	349,0653 Grm.

Die Gewichtszunahme von Hahn und Henne (das frischgelegte Ei mit einbegriffen) betrug 19,1800

Nach Abzug der fixirten anorganischen Bestandtheile 6,7437

bleiben 12,4363

für die Körperzunahme der Hühner.

Indem man diese Zahlen betrachtet, nimmt man mit Erstaunen wahr, dafs die Hühner vielmehr Kohle und Sauerstoff assimilirt haben, als Wasserstoff und Stickstoff; mehr als ein Drittheil des aufgenommenen Stickstoffs ist in die Excremente übergegangen.

Diefs Factum war vorauszusehen aus der grofsen Menge von Harnsäure und harnsaurem Ammoniak, welche sie enthielten, allein es ist defshalb nicht weniger interessant, und es wäre von Belang zu erfahren, ob bei den fleischfressenden Vögeln der in der Nahrung aufgenommene Stickstoff zu dem Stickstoff der Excremente in demselben Verhältnifs stehe.

Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen ergab sich, dafs die Hühner, indem sie 342,3216 Grm. von der Gerste stammender organischer Materien assimilirten, um 12,4363 Grm. an Gewicht zunahmen. Der ganze Rest wurde zur Erhaltung des Respirationsprocesses verwendet und entführt. Ich beklage, dafs es mir nicht möglich war, die Quantität der Kohlensäure und dss Wassers direct zu bestimmen, welche während des Versuchs von den Vögeln erzeugt werde. Solche Bestimmungen hätten noch sicherere Anhaltspunkte gewährt.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dafs zwei Hühner von dem Gewicht von 1398,380 Grm. jeden Tag 66,464 Grm. Gerste, 15,073 Grm. Sand und 1,053 Grm. Kreide frafsen, welche Quantitäten in Procenten des Gewichtes eines jeden Huhnes ausgedrückt, 4,758 Gerste, 1,078 Sand und 0,075 Kreide, in Summe 5,906 entsprechen.

Die täglich ausgestofsenen Excremente wogen 32,724 Grm., was, auf Gewichtsprocente eines jeden Huhnes berechnet, 1,097 organischer und 1,243 anorganischer Materie, in Summe 3,340 entspricht.

Die mit Gerste gefütterten Hühner stofsen mithin in den Excrementen etwas mehr als die Hälfte der Stoffe aus, welche sie verzehrt haben, und zwar beiläufig ein Drittheil der organi-

schen Substanzen, und beinahe die ganze Menge der anorganischen.

Diese Versuche bilden den ersten Abschnitt einer fortlaufenden Reihe von Untersuchungen, welche ich anzustellen beabsichtige, um zu ermitteln, welche Bestandtheile ein und desselben Nahrungsmittels sich in dem Körper verschiedener Wirbelthiere fixiren, und welches die Zersetzungsproducte sind, die sich durch den Einflufs der Verdauung aus ihnen bilden.

Ueber das Vorkommen einer grofsen Menge Hippursäure im Menschenharne;

von Dr. med. *Max Pettenkofer.*

Im Laufe des Monats Februar 1844 befand sich im Julius-Hospitale zu Würzburg, auf der Klinik des Hofrath v. Marcus, ein dreinzehnjähriges Mädchen, welches am Veitstanz litt. Da man wünschte, die Zusammensetzung des Harnes in dieser Krankheit kennen zu lernen, so wurde derselbe in das klinisch-chemische Laboratorium des Hrn. Prof. Scherer gebracht, welcher die Güte hatte, mir die Untersuchung aufzutragen.

Der Harn war hell weingelb gefärbt, frisch gelassen schwach sauer, wurde jedoch sehr bald alkalisch und setzte Krystalle von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ab. Im Wasserbade behielt er fortwährend eine halbweiche Consistenz. — Wie war ich aber erstaunt, als ich den zur Bestimmung des Harnstoffes eingedampften alkoholischen Auszug mit concentrirter Salpetersäure übergofs, und anstatt der gewöhnlichen plattenförmigen Krystallisation des salpetersauren Harnstoffes eine grofse Menge feiner, bräunlich gelbgefärbter Nadeln zum Vorschein kommen sah. Unter

dem Mikroskope zeigten sich die Nadeln als sehr schöne, regelmäfsige sechsseitige Prismen, unter welchen hie und da Platten von der bekannten Krystallform des salpetersauren Harnstoffes sich vorfanden. Diese Nadeln mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und getrocknet, schmolzen auf einem Platinbleche mäfsig erhitzt und verflüchtigten sich ohne Rückstand. Der Rauch verbreitete den bekannten Geruch nach Benzoë.

Es war aufser Zweifel, dafs dieser Harn Hippursäure in bedeutender Quantität, an Kali oder Natron gebunden, enthalten mufste, welche durch die Salpetersäure abgeschieden und durch einen Ueberschufs dieser concentrirten Säure in Benzoësäure umgewandelt worden war. Wurde der alkoholische Auszug dieses Harnes abgedampft, mit Salzsäure vermischt und einige Zeit stehen gelassen, so setzten sich vierseitige prismatische Nadeln von Hippursäure ab.

1000 Theile dieses Harnes gaben 40,668 festen Rückstand, wovon 31,251 in Weingeist löslich waren. Die in Weingeist unlöslichen 9,417 bestanden aus harnsauren, schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen mit Schleim und in Weingeist unlöslichen Extractivstoffen, während in den alkoholischen Auszug hippursaure Salze nebst Harnstoff, den Extractivstoffen und den Chlorverbindungen übergegangen waren.

Da wir weder eine Methode besitzen, die Extractivstoffe selbst nur annähernd quantitativ zu bestimmen, noch auch die Hippursäure, so mufste ich mich mit der Bestimmung des festen Rückstandes und mit einer quantitativen Analyse der Asche des Harnes begnügen.

In 1000 Theilen Harn fand ich 40,668 feste Bestandtheile. Diese gaben eingeäschert 10,599 feuerbeständige Salze. Im Harne einer der nächsten Tage fand ich auf 1000 Theile 49,825 festen Rückstand und 12,985 Asche. Wir sehen, dafs sich hier

die relativen Mengen völlig gleich geblieben sind. Im ersten, wie im zweiten Falle verhält sich die Quantität der Asche zu der des gesammten festen Rückstandes wie 1 : 3,8. — Diese Asche bestand aus 1,866 in Wasser unlöslichen, und aus 11,119 in Wasser löslichen Salzen. Die in Wasser unlöslichen waren kohlensaure Kalk- und Bittererde 1,153 und Erdphosphate 0,713.

Von den in Wasser löslichen Salzen waren :

3,996 kohlensaures Natron,
6,181 Chlornatrium und Chlorkalium,
0,128 phosphorsaures Natron,
0,814 schwefelsaures Kali.

Betrachten wir die quantitativen Verhältnisse dieser Harnasche, so sehen wir sie sehr ähnlich der von Grasfressern zusammengesetzt. Besonders hervorstechend sind hierbei das Ueberwiegen der kohlensauren Verbindungen und die geringen Mengen von phosphorsauren. Für 100 Theile dieser Asche berechnen sich 30 pC. kohlensaures Natron, während in der Asche von gewöhnlichem Menschenharne 5 — 6 pC. kohlensaure Alkalien enthalten sind. Berechnen wir das gefundene kohlensaure Alkali für Hippursäure (die kohlensauren Erden als Basen für die Harnsäure annehmend), so erhalten wir auf 1000 Theile Harn 12,886 wasserfreie Hippursäure, oder auf 100 Theile festen Harnrückstand 25,8 pC., ein Quantum, wohl das gröfste von allen, die je im Menschenharne beobachtet wurden.

Ich benutzte diese Gelegenheit, um gröfsere Mengen Hippursäure zu gewinnen. Der bei gelinder Wärme abgedampfte Harn wurde mit schwachem Weingeiste ausgezogen, dieser Auszug abermals zur Trockne gebracht, mit concentrirter Salzsäure kalt behandelt und der Ruhe überlassen, wo sich nach und nach Hippursäure in kurzen Prismen ausschied, so dafs die Krystallisation ein körniges Ansehen hatte. Hierbei überzeugte ich mich, dafs es, um grofsen Verlust zu vermeiden, unumgänglich nöthig ist, das mit Salzsäure übergossene Spiritusextract mehrere

Tage lang in einer flachen Schale bei einer Temperatur unter 30° R. stehen zu lassen, da die Löslichkeit der Hippursäure in freier Chlorwasserstoffsäure beträchtlich ist, welchem Uebelstande durch langsame Verdunstung der Salzsäure zum grofsen Theile vorgebeugt wird. So oft ich den weingeistigen Auszug mit Salzsäure höher erwärmte, um die Verdunstung zu beschleunigen, trat Zersetzung ein; ich erhielt ein dunkelbraunes Magma, aus welchem nunmehr sehr wenig Hippursäure zu gewinnen war. Dabei entwickelte sich ein eigenthümlicher penetranter Geruch, der nämliche, den ich auch bei Kuhharn, auf gleiche Weise behandelt, bemerkte. Die unreine Hippursäure wurde nach Liebig's Methode durch Kochen mit etwas Bleichkalk und öfteres Umkrystallisiren gereinigt.

Zwölf Tage hindurch konnte ich auf diese Weise den Morgenharn der Patientin zur Gewinnung der Hippursäure benützen, wovon das pathologisch-chemische Cabinet des Hrn. Prof. Scherer in Würzburg den gröfsten Theil in vollkommen weifsen, oft ziemlich langen Krystallen besitzt.

Nach dem, was ich bisher erzählt, möchte man vielleicht einen Einflufs des traurigen Nervenleidens auf die Constitution des Harnes muthmafsen; aber ich habe noch zu berichten, dafs das Mädchen blofs von Aepfeln, etwas Brod und Wasser sich nährte. So oft man die Patientin überredete, etwas Fleisch zu geniefsen, so oft wurde dieses wieder durch Erbrechen entleert; selbst Fleischbrühe wurde schlecht vertragen. Obwohl ich nun in der Nahrung die Lösung des Räthsels sah, so blieb mir die so grofse Menge der Hippursäure in einem Menschenharne, ebenso die quantitativen Verhältnisse der Asche doch noch immer sehr auffallend und einzeln dastehend, weil man bis damals die Hippursäure nur im Harne sehr junger Kinder und nach Lehmann im Harne Diabetischer, jedoch überall in äufserst geringer Menge angetroffen hatte, mithin das Auftreten derselben immer als Anomalie zu betrachten gewohnt war. Die

jüngst erschienene Abhandlung des Hrn. Prof. Liebig *), über die Constitution des Harnes, verbreitet völliges Licht über den Fall, da er zur Evidenz nachgewiesen hat, dafs im Harne eines jeden Menschen, der gemischte Kost geniefst, sich Hippursäure findet und zwar durchschnittlich in einer der Harnsäure ziemlich gleichen Quantität, die nur bisher übersehen wurde, und dafs sich die Mengenverhältnisse der Salze im Harne gleichfalls in der Hauptsache nach dem Salzgehalte der Nahrung richten. Der erwähnte Fall dürfte in exquisiter Weise zur Bekräftigung hievon dienen, da meines Wissens noch keine Erfahrung vorliegt, wo der Einflufs der Nahrung auf die Constitution des Harns so auffallend und so in die Augen springend sich kund gegeben hätte. Weitere Beobachtung hat mir gezeigt, dafs diese enorme Menge von Hippursäure auch wieder aus dem Harne des Mädchens verschwand, wie sie gekommen war. Durch eine umsichtsvolle psychische und diätetische Methode, welche Hr. Hofrath von Marcus handhabte, erlosch das Nervenleiden (welches lediglich durch harte Behandlung des sensiblen Geschöpfes hervorgerufen schien), die Patientin gewöhnte sich allmälig an unsere übliche Kost, und hiernach war der Harn eben so constituirt, wie der anderer Menschen.

Notiz über eine neue Reaction auf Galle und Zucker; von Dr. med. *Max Pettenkofer.*

Als ich mich unter der Leitung des Hrn. Prof. Scherer, im klinisch-chemischen Laboratorium zu Würzburg, im Winter $^{43}/_{44}$, mit Zersetzung der Galle beschäftigte, gewahrte ich hierbei eine Erscheinung, die ich als Reaction auf Choleïnsäure

*) Diese Annal. Bd. L S. 161.

und Zucker empfehlen zu müssen glaube. Wenn ich Ochsengalle, der ich Zucker zugesetzt hatte, mit concentrirter Schwefelsäure fällte und von dem Fällungsmittel so lange zusetzte, bis sich die Choleïnsäure wieder zu lösen begann, wobei sich diefs Gemenge durch die Schwefelsäure bedeutend erwärmte, so nahm die Flüssigkeit eine tiefviolette Färbung an, ähnlich der des übermangansauren Kalis. Ich war anfangs geneigt, diese wirklich prächtige und frappante Farbenänderung einer Zersetzung des Gallenfarbstoffes zuzuschreiben; aber ich überzeugte mich, dafs sie auch mit ganz entfärbter Galle und mit reinem Bilin nach Berzelius gleich gut, ja noch vollkommener sich zeige. Bekanntlich geben weder Choleïnsäure für sich, noch Zucker für sich mit concentrirter Schwefelsäure eine solche Erscheinung, und wir sehen hier ein interessantes Beispiel, wie sehr sich die Metamorphose ändert, wenn zwei organische Substanzen zugleich nebeneinander durch ein und dasselbe Agens zersetzt werden, wo sie ein ganz anderes Product liefern, als wenn beide isolirt sich umwandeln. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, wäre es mir freilich von höchster Wichtigkeit gewesen, das neue Zersetzungsproduct zu isoliren und seine Constitution zu ermitteln; leider aber sind alle meine zahlreichen Versuche und Anstrengungen, ein reines Präparat zu erhalten, bisher vergebens geblieben, und überdiefs ist dieser Körper der Aenderung der Farbe nach zu schliefsen, noch dazu eine ziemlich transitorische Erscheinung. Ich begnüge mich mithin, meine Beobachtung als Erkennungsmittel a) für Galle (Choleïnsäure), b) für Zucker zu beschreiben.

Was die Erkennung der Choleïnsäure betrifft, so war sie bisher immer mit vielen Schwierigkeiten verknüpft und grofsentheils sehr unsicher, und wenn die Galle einmal aus dem Darmcanal getreten war, in den meisten Fällen unmöglich. Gewöhnlich begnügte man sich, den Gallenfarbstoff durch concentrirte Salpetersäure nachzuweisen, und dann anzunehmen, wo Gallenfarb-

stoff vorkomme, müsse auch der Hauptbestandtheil der Galle, choleïnsaures Natron, vorkommen. Dafs aber dem nicht immer so sey, sieht man schon daraus, dafs der Gallenfarbstoff mit den Faeces entleert, die Galle selbst hingegen resorbirt wird, indem in gesunden Faeces alle bisherigen Kennzeichen für Galle fast jederzeit ein negatives Resultat gegeben haben. Zur Entdeckung der Galle möchte ich nun folgendes Verfahren vorschlagen. Vermuthet man in einer Flüssigkeit Galle, so schütte man einen kleinen Theil davon in ein Probirröhrchen, setze englische Schwefelsäure, etwa $^2/_3$ des Flüssigkeitsvolumen, tropfenweise zu, wobei sich die Temperatur bedeutend erhöht. Man mufs so langsam zusetzen, dafs sich das Gemenge nicht viel über 50° R. erwärmt, weil sonst die Choleïnsäure zu weit umgewandelt wird. Hiernach giefse man 2 — 5 Tropfen einer Lösung gewöhnlichen Rohrzuckers, die auf 1 Theil Zucker etwa 4 — 5 Theile Wasser enthält, hinzu, und schüttle nun die ganze Flüssigkeit. Ist Choleïnsäure vorhanden gewesen, so wird die violettrothe Färbung stärker oder schwächer, je nach der Menge der *Galle*, sich zeigen. Hat man in festen oder breiartigen Massen Galle zu suchen*, so kann man diese mit Weingeist extrahiren, den Auszug bis zu einem kleinen Volumen abdampfen, und dann wie eben besagt, behandeln.

Hierbei sind nun einige Cautelen wohl zu beachten: 1) die Temperatur darf den angegebenen Grad nicht sehr viel übersteigen, weil dadurch die Farbe, wenn sie auch entsteht, gleich wieder zerstört wird. 2) Die Quantität des Zuckers darf nicht zu grofs genommen werden, weil die Farbe der schwefelsauren Lösung sonst zu schwarzbraun wird und sich auch leicht schweflige Säure bildet, wodurch die violettrothe Färbung verdeckt oder zerstört werden könnte. 3) Aus dem nämlichen Grunde mufs die zur Reaction angewendete Schwefelsäure frei seyn von schwefliger Säure (die Gegenwart von arseniger Säure hindert die Reaction nicht). 4) Wenn die Flüssigkeit Eiweifs enthält,

so ist es zur Sicherheit rathsam, dasselbe zuvor durch Coagulation zu entfernen, da Eiweifslösungen, obwohl nur in sehr concentrirtem Zustande und beim Erhitzen mit Zucker und Schwefelsäure, eine ähnliche Färbung hervorbringen. Mit Schleim konnte ich nie etwas Aehnliches bemerken, ebensowenig bei nur mäfsig verdünnten Eiweifslösungen, welche sich stets braun färbten. — 5. Ein sehr grofses Uebermafs von Chlorverbindungen, wie es aber wohl nie im Organismus vorkommt, vermag die Farbe in bräunlichroth zu ändern. 6. Ist die Galle in zu verdünnter Lösung vorhanden, so thut man gut, die Flüssigkeit durch vorsichtiges Verdampfen auf dem Wasserbade zu concentriren, mit Weingeist auszuziehen, diesen gleichfalls bis auf ein geringes Volumen zu verdampfen, und mit der erkalteten Flüssigkeit die Reaction vorzunehmen. Manchmal tritt sie erst nach Verlauf einiger Minuten ein, besonders wenn die Schwefelsäure sehr langsam zugesetzt, mithin nur eine niedrigere Temperatur angewendet wird. —

Für die Fälle, wo nur sehr wenig Galle in einer Flüssigkeit ist, wie meist im Harn, Exsudaten etc., habe ich es überhaupt zur sicheren Nachweisung nöthig gefunden, einen weingeistigen Auszug zu machen, diesen über dem Wasserbade fast ganz zur Trockne und so im halbweichen Zustande auf ein Uhrglas zu bringen. Man setzt der ganz erkalteten Probe Schwefelsäure und sehr wenig Zuckerlösung zu (am besten mittels eines Glasstabes), und zwar so, dafs sich das Ganze nur sehr wenig erwärmen kann, — wozu die grofse Oberfläche des Uhrglases günstig mitwirkt, — und läfst einige Minuten lang ruhig stehen. Wenn selbst nur eine Spur Galle vorhanden ist, so wird sich die Färbung einstellen. Sind noch andere gefärbte Substanzen dabei, so kann man zur besseren Beobachtung die Flüssigkeit nach der Reaction in ein Probirgläschen schütten, um sie beim durchfallenden Lichte zu betrachten, was jedoch

bei der Intensität der violettrothen Farbe selten nothwendig seyn dürfte. —

Einige Vorübungen mit Galle für sich, werden jedem Chemiker leicht die Verhältnisse klar vor Augen führen und die nöthige Gewandtheit verschaffen.

Concentrirte Salzsäure mit Galle und Zucker erwärmt, zeigt gleichfalls eine rothe Färbung : doch ist diese bei weitem nicht so schön und intensiv, wie bei Schwefelsäure.

Die Stelle des Rohrzuckers kann bei dieser Reaction auch durch Traubenzucker, Stärkmehl — kurz alle jene Substanzen vertreten werden, die im Stande sind, mit concentrirter Schwefelsäure in Traubenzucker überzugehen.

Auf diese Weise nun wurden behandelt die Galle des Menschen, des Fuchses, des Hundes, des Rindes, des Schweines, des Huhnes, des Frosches, des Karpfen, welche alle ein ganz gleiches Resultat gaben. Es scheint mir hiedurch factisch bewiesen zu seyn, dafs die Galle aller Wirbelthiere in ihrem wesentlichen Bestandtheile, der Choleïnsäure in Verbindung mit Natron, chemisch ganz die nämliche ist, ebenso wie das Eiweifs aller Organismen stets das gleiche ist.

Interessant war es mir, mit Hülfe dieser Reaction die Entleerung der Galle durch den Harn bei Pneumonien zu beobachten. Die Menge der Choleïnsäure, in so ferne sie durch die mehr oder minder intensive Färbung, welche durch die Reaction hervorgebracht wurde, geschätzt werden konnte, schien mit der Hepatisation der Lungen gleichen Schritt zu halten. Offenbar wird bei der gehinderten Respiration die Galle im Organismus nicht vollständig metamorphosirt, sie tritt theilweise unzersetzt im Harn aus. Hebt sich die Unwegsamkeit der Lungen lange Zeit nicht, so finden wir auch das Zersetzungsproduct der Choleïnsäure, den Gallenfarbstoff, im Blute und Harn : — es bildet

sich in Folge der Pneumonie Icterus aus. Diese Fälle gehören in der Praxis zu den öfters wiederkehrenden Erscheinungen.

Die Faeces eines gesunden Mannes mit Weingeist extrahirt und auf die beschriebene Weise behandelt, gaben mir nicht die geringste Reaction, während dieselbe sich vollkommen einstellte, wenn ich den Faeces eine geringe Menge Galle zuvor zusetzte.

Bei den sogenannten Colomelstühlen haben schon einige Beobachter bemerkt, dafs sich die grüne oder grüngelbe Farbe in Roth umwandelte, wenn die Stühle mit concentrirten Mineralsäuren vermischt wurden. Ich selbst bemerkte diese Erscheinung früher mehrmals, und am schönsten, wenn ich concentrirte Schwefelsäure anwandte. Damals wufste ich mir dieses Phänomen nicht zu erklären: jetzt glaube ich darüber im Klaren zu seyn. Bei dem raschen Durchgange des Chymus durch den tractus intestinorum kann natürlich unter solchen Umständen nur sehr wenig resorbirt werden. Es müssen sich mithin in den Stühlen Galle und Reste von Zucker der genossenen Speisen oder Getränke vorfinden. Werden diese nun mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so mufs die beschriebene Reaction eintreten.

Bei jeder Diarrhoe findet sich Galle im Stuhle. Wie wichtig diese Thatsache für die Pathologie und Therapie ist, erhellt von selbst. Die Purgirmittel setzen uns in den Stand, den gröfsten Theil der in einer gewissen Zeit abgesonderten Galle zu entfernen, während sie sonst resorbirt, in das Blut übergeführt, und Veranlassung weiterer Metamorphosen wird. Die umstimmende Wirkung der Purgantia möchte vielleicht hierin grofsentheils ihre Erklärung finden.

Wie alle Reagentien gegenseitig anwendbar sind, Baryt auf Schwefelsäure, Schwefelsäure auf Baryt, so auch Choleïnsäure und Zucker. Vermuthet man in einer Flüssigkeit, z. B. im Harne, Zucker, so versetze man eine wässerige Lösung von gewöhnli-

cher Ochsengalle allmälich mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag von Choleïnsäure wieder gelöst hat, und giefse sodann etwas von dem zu untersuchenden Harn hinzu, worauf bei Gegenwart von Zucker die Flüssigkeit schnell eine violettrothe Färbung annimmt. Da die Menge des Zuckers nur sehr gering zu seyn braucht, so wird es in den wenigsten Fällen nöthig seyn, den Harn durch Abdampfung zu concentriren.

Will man Blut auf Zucker untersuchen, so entferne man durch Kochen mit Weingeist alles Albumin etc. — und verfahre mit dem concentrirten Filtrate ebenso.

Benützt man übrigens diese Probe auf Zucker, so mufs man sich, um sicher zu seyn, durch Jod von der Abwesenheit des Amylons überzeugen, da Amylon die nämliche Reaction giebt. Findet man Amylon, so bleibt es unentschieden, ob Zucker zugleich vorhanden ist. Diese Combination dürfte jedoch bei Untersuchung auf Zucker im Blute oder Harn nie vorkommen. — Ich ziehe für diesen Zweck meine Reaction der mit Kupferoxydsalzen und Kali vor, erstlich weil ich sie für schneller und empfindlicher halte, und zweitens, weil hierbei die Ammoniakverbindungen des Harnes nicht störend einwirken können, deren freiwerdendes Ammoniak das Kupferoxyd, wie das gebildete Kupferoxydul in Auflösung erhält, so lange jenes nicht vollständig durch Kochen verjagt ist, wobei auch leicht durch andere Substanzen eine Reduction des Kupferoxydes erfolgen kann.

Reiner Mannit und Galle auf diese Weise behandelt, zeigen keine Spur der beschriebenen Reaction. Es gelingt dadurch leicht, in der Manna den Traubenzucker nachzuweisen.

Vorläufige Notiz über einen neuen stickstoffhaltigen Körper im Harne;

von Dr. *M. Pettenkofer.*

Wenn man frischen Menschenharn vorsichtig abdampft, ohne dafs er zum Kochen kommt — die freie Säure mit etwas kohlensaurem Natron neutralisirt, den Rückstand mit Weingeist auszieht, diesen Auszug mit einer concentrirten weingeistigen Chlorzinklösung versetzt, so erfolgt anfangs ein amorpher braungefärbter Niederschlag, der Zink enthält; — nach mehrstündigem ruhigem Stehen jedoch setzen sich an die Wandung des Gefäfses kleine, körnige, ziemlich harte Krystalle ab, die sich nach und nach oft so vermehren, dafs sie vollständige Krusten darstellen. Sammelt man nun das Ganze auf einem Filter, und kocht den Rückstand mit ziemlich viel Wasser, so bleibt der anfangs amorphe Niederschlag ungelöst, während sich die Krystalle nach und nach vollständig lösen. — Die Lösung abgedampft, giebt einen krystallinischen, gelb gefärbten Rückstand, welcher sehr viele physikalische Eigenschaften des milchsauren Zinks darbietet. — Unter dem Mikroskope zeigen sich sehr schöne vierseitige Prismen, mit schiefer Endfläche. Die Krystalle sind in Wasser äufserst schwer löslich, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Die wässerige Auflösung läfst Chlor, Zink und eine organische, sehr stickstoffreiche Substanz erkennen. Durch wiederholtes Auskochen mit starkem Weingeiste oder Waschen mit kaltem Wasser, können den Krystallen alle etwa noch anhängenden Salze — meist Chlormetalle — entzogen werden. Wenn man nun die Krystalle abermals in Wasser löst und mit Barythydrat erwärmt, so wird das Zinkoxyd gefällt, und dieses nimmt hierbei den gröfsten Theil des noch adhärirenden Farbstoffes mit. Nach der Fällung leitet man zur Entfernung

des überschüssigen Barytes kohlensaures Gas durch die Flüssigkeit, wobei kohlensaurer Baryt niederfällt und kohlensaures Zink sich bildet. — In der abfiltrirten Lösung hat man nun Chlorbarium und die organische Substanz, die man auf dem Wasserbade zur Trockne bringt. Diesen Rückstand löst man in Spiritus, giefst Schwefelsäure zu, welche den Baryt abscheidet und filtrirt. Die Lösung, in welcher nun Schwefelsäure, Salzsäure und die organische Substanz sich befinden, wird mit Bleioxyd gekocht, welche Schwefelsäure und Salzsäure aufnimmt. Zur vollständigen Abscheidung des Chlorbleies setzt man etwas absoluten Alkohol zu und filtrirt. Sollte das Filtrat noch auf Blei reagiren, was dann von etwas Essigsäure, die der Spiritus möglicher Weise enthalten kann, herrührt, so mufs dieses durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Verdampft man nun über dem Wasserbade, so erhält man eine weifse, krystallinische Masse, von neutraler Reaction, von wenig ausgezeichnetem Geschmacke (er ist anfangs etwas bitter, hinterher ganz schwach salzig und im Schlunde etwas kratzend), die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt sie und wird braun, stöfst unter Verkohlung einen sehr widerlichen Harngeruch und Ammoniakdämpfe aus und verbrennt vollständig, obwohl etwas schwierig. Giefst man zu einer weingeistigen Lösung des Körpers Platinchlorid, so erfolgt kein Niederschlag, während hingegen Chlorzink eine starke weifse Fällung hervorbringt. Dieser Niederschlag gesammelt, in Wasser gelöst und verdampft, liefert wieder die Krystalle der Zinkverbindung, wie sie aus dem Harne krystallisiren. Dieser Körper besitzt die merkwürdige Eigenschaft, mit dem Chlorzink eine schwerlösliche Verbindung einzugehen. Ich fand in 0,170 Grm. der reinen Zinkverbindung 0,038 Zinkoxyd und 0,027 Chlor, ein Verhältnifs, welches dem Chlorzink ganz genau entspricht.

Die organische Substanz, mehrmals aus Alkohol krystallisirt,

gab bei zwei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	39,37	39,28	39,3
Wasserstoff	6,79	7,39	7,0

Eine Verbrennung der reinen Substanz mit Kupferoxyd gab das Volumverhältnifs von Stickstoff und Kohlensäure im Mittel aus 5 Röhren wie 1 : 2,86
eine zweite Verbrennung der Zinkverbindung das Volumverhältnifs, wie 1 : 2,53

hieraus das Mittel 1 : 2,68

welches Verhältnifs nach dem gefundenen Kohlenstoffe 34,41 Stickstoff entspricht.

Eine Verbrennung nach Will und Varrentrapp mit Natronkalk lieferte 33,63 pC. Stickstoff. Das Mittel der beiden Stickstoffprocente berechnet sich auf 34,02.

Die aus diesen gefundenen Werthen berechnete empirische Formel wäre C_8 N_3 H_8 O_3.

Im Mittel der Analysen wurden gefunden :			berechnet :
Kohlenstoff	39,3	—	39,2
Wasserstoff	7,0	—	6,4
Stckstoff	34,0	—	34,7
Sauerstoff	19,7	—	19,7

Ich behalte mir vor, diese Formel zu constatiren, überhaupt eine gröfsere und ausgedehntere Arbeit über diesen gewifs höchst wichtigen Körper, über sein Vorkommen, seine Zersetzungen etc. zu unternehmen. Ich bin eben mit Gewinnung gröfserer Quantitäten beschäftigt. — Im Morgenharne des Menschen möchte vielleicht ½ Procent dieses Körpers enthalten seyn.

Vielleicht gelingt es mir, im Harne gewisser Thierklassen mehr zu finden. — Die gegenwärtige Formel stünde in Beziehung zu dem von Prof. Liebig und Wöhler entdeckten Uramil, wovon sie sich nur im Gehalte an Wasserstoff und Sauerstoff unterscheidet.

Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand habe ich im klinisch-chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Scherer zu Würzburg begonnen, und im Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig zu Giefsen fortgesetzt, wo ich sie auch im nächsten Jahre fortzuführen gedenke.

Ueber das Idryl und das Idrialin.

Von *C. Boedeker.*

(Vor einigen Jahren hat man bei der Quecksilbergewinnung zu Idria den Versuch gemacht, die Quecksilbererze in einem eigenthümlich construirten Ofen, im geschlossenen Raume ohne Luftzutritt zu destilliren. Bei diesen Versuchen, die durch den Tod des Erfinders dieses Verfahrens unterbrochen geblieben sind, wurde eine mit Quecksilberkugeln vermischte schwarze, weiche Masse erhalten, von der mir eine Portion, unter dem zu Idria üblichen Namen *Stupp*, von meinem Freunde Alex. Löwe zu Wien mitgetheilt wurde. In der Vermuthung, dafs sie Idrialin enthalte, übergab ich sie zu dessen Darstellung Hrn. Boedeker, einem meiner ausgezeichnetsten Schüler, der darin nicht *Idrialin*, dafür aber einen neuen Körper entdeckte, dessen Zusammensetzung in einer einfachen Relation zu der des Idrialins steht und der ohne Zweifel aus dem Idrialin jener Quecksilbererze entstanden ist. In dem Folgenden hat Hr. Boedeker seine Versuche näher beschrieben. W.)

Der *Stupp* wurde mit Alkohol wiederholt bis zur Erschöpfung ausgekocht; die gelb gefärbten, siedend filtrirten Auszüge setzten beim Erkalten eine geringe Menge zarter, hellgelber Blättchen (A) ab, von denen weiter unten die Rede seyn wird. Von den wieder filtrirten vereinigten Auszügen wurde der gröfste

Theil des Weingeistes abdestillirt, wobei sich am Boden des Kolbens eine ölartige, braunschwarze Masse abschied. In Aether und Alkohol löste sich dieselbe gleichmäfsig auf, auch durch Verdunstung der Lösungen liefs sich keine genügende Scheidung bewirken; dagegen löste siedende Essigsäure einen Körper, der sich beim Erkalten der heifs abfiltrirten goldgelben Auflösung in hellgelben, äufserst feinen Nadeln absetzte, und der von dem Körper A wesentlich verschieden war. Die obige Masse, die anfangs beim Erkalten brüchig krystallinisch erstarrte, blieb nach sehr oft wiederholtem Auskochen mit Essigsäure, halbflüssig zurück.

Die, nach jedesmaligem Kochen mit Essigsäure ausgeschiedene Substanz, zuerst mit kalter Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Durch Anwendung von möglichst wenig Alkohol zur Lösung und Abscheidung der zuerst abgesetzten Antheile aus der heifsen erkaltenden Auflösung, liefs sich nach öfterer Wiederholung dieses Verfahrens noch eine sehr geringe Menge der oben erwähnten Blättchen (A) abscheiden.

Der so erhaltene reine Körper stellt eine sehr lockere krystallinische Masse dar, deren scheinbar nadelförmige Theilchen bei langsamem Verdunsten einer weingeistigen Lösung sich warzenförmig gruppiren und an den Wänden dendritische Figuren bilden; unter dem Mikroskop erkennt man auf einander gehäufte rhombische Blättchen. In diesem lockeren krystallinischen Zustande ist er fast farblos mit einem Schimmer in's Gelbgrüne; zusammengedrückt oder zerrieben ist er farblos. Er schmilzt bei + 86° C. zu einer klaren, hellgelblichen, ölartigen Flüssigkeit und erstarrt bei + 79° C. zu einer concentrisch strahligen, undurchsichtigen, fast farblosen Masse. Weiter erhitzt, sublimirt er sich leicht und vollständig in Form eines äufserst feinen und lockeren farblosen Staubes von zarten Blättchen, die ausgezeichnet schön irisiren. Auf der Zunge erregt er ein schwaches Bren-

nen ohne besonderen Geschmack; sein sehr schwacher Geruch erinnert etwas an den von Rufs.

In Alkohol, Aether, Essigsäure, Terpentinöl löst er sich in der Kälte wenig, in der Wärme so leicht, dafs die siedend gesättigten Lösungen beim Erkalten erstarren; nur Essigsäure vermag nicht so viel aufzunehmen. Eine sehr geringe Menge, in obigen Flüssigkeiten gelöst, ist hinreichend, um sie schön bläulich irisirend zu machen, ähnlich einer sauren Auflösung von schwefelsaurem Chinin. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur goldgelb, bis + 100° erwärmt, löst sie ihn reichlich auf, zu einer tief grüngelben Flüssigkeit, die sich mit Wasser klar mischen läfst. Erst bei höherer Temperatur entwickelt sich schweflige Säure. Auch diese Lösungen zeigen einen starken Schiller. Dieses Verhalten zu Schwefelsäure, sein niedriger Schmelzpunkt, so wie besonders seine Zusammensetzung, unterschieden diesen Körper wesentlich vom Idrialin. Da er, wie die Analysen gezeigt haben, als das Radical vom Idrialin betrachtet werden kann, so schlage ich dafür den Namen Idryl vor.

Die Analysen des Idryls wurden mit Kupferoxyd gemacht, auf die Art jedoch, dafs es in einem Platinschiffchen geschmolzen, in das Verbrennungsrohr eingebracht und die Verbrennung zuletzt mit Anwendung von reinem Sauerstoffgas bewirkt wurde.

Das Resultat der Analysen war folgendes :

	Idryl			Kohlensäure		Wasser
I.	0,3130	Grm.	gaben	1,0840	—	0,1570
II.	0,2825	»	»	0,9785	—	0,1365
III.	0,2005	»	»	0,6875	—	0,1020
IV.	0,2625	»	»	0,9000	—	0,1355.

Zu jeder Analyse wurde Substanz von einer anderen Krystallisation angewandt. Bei III. und IV. war das Kupferoxyd etwas zu kalt eingefüllt, und in beiden fand beim Abbrechen der ausgezogenen Spitze unglücklicherweise ein kleiner Verlust

statt. Die nach obigen Zahlen berechnete procentische Zusammensetzung ist folgende :

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	94,562	—	94,575	—	93,625	—	93,615
Wasserstoff	5,565	—	5,353	—	5,516	—	5,727.

Es geht hieraus mit Gewifsheit hervor, dafs das Idryl aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und zwar in demselben relativen Verhältnisse, wie es von Dumas für das Idrialin und von Laurent für das Chrysen angegeben worden ist, nämlich C^3 H, was, auf 100 Th. berechnet, giebt :

Kohlenstoff	—	94,75
Wasserstoff	—	5,25.

Vom Chrysen ist es aber weit verschieden, indem dieses eine gelbe Farbe hat, bei + 230° schmilzt, in Alkohol unlöslich ist, durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte rothbraun, in der Wärme dunkelgrün gefärbt wird. Eben so bestimmt unterscheidet es sich vom Idrialin, indem letzteres schon in sehr geringer Menge heifse concentrirte Schwefelsäure schön tief blau färbt, von Alkohol und Essigsäure in der Siedhitze nur wenig gelöst wird, sein Schmelzpunkt jedenfalls über + 156° C. liegt und daher nicht in siedendem Terpentinöl schmilzt; auch läfst sich Idrialin selbst in einem Strom von Kohlensäure nicht unzersetzt sublimiren; nur ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung.

Das Vorkommen des Idrialins in den Idrianer Erzen, der wahrscheinliche Zusammenhang, in dem die Bildung des Idryls mit diesem Vorkommen des Idrialins stehen mufs, so wie der Umstand, dafs erst eine Analyse vom Idrialin bekannt ist, nämlich die von Dumas, gaben Veranlassung zur Wiederholung dieser Analyse, um so mehr, als Dumas selbst die Richtigkeit seiner, mit einer nur sehr kleinen Quantität angestellten Analyse zu bezweifeln scheint (Traité T. V. p. 651).

Aus einer Portion Idrialit (Idrialinerz) wurde defshalb durch

Sublimation in einem Strom von Kohlensäure Idrialin dargestellt; eine Parthie hievon, die unter der Lupe kein Quecksilber erkennen liefs und völlig farblos war, wurde zur Analyse I. angewandt; bei der Verbrennung zeigte sich indessen deutlich eine Spur von Quecksilber im Chlorcalciumrohr; zur Analyse II. wurde defshalb eine Portion aus Aceton umkrystallisirt; zu III. wurde das sublimirte aus einer Mischung von Alkohol und Terpentinöl umkrystallisirt und mit kochendem Alkohol von allen Spuren von Terpentinöl befreit; zu IV. wurde das Idrialin durch Auskochen des Idrialits mit Terpentinöl, Umkrystallisiren des beim Erkalten ausgeschiedenen aus einer Mischung von Alkohol mit wenig Terpentinöl unter Zusatz von Thierkohle ebenfalls farblos erhalten, als eine schön perlfarbig glänzende Masse.

Das Resultat der, nach dem oben angegebenen Verfahren ausgeführten Analysen war Folgendes:

	Idrialin		Kohlensäure		Wasser.
I.	0,2090	Grm.	0,7030	—	0,1010.
II.	0,1600	»	0,5370	—	0,0760.
III.	0,2075	»	0,7000	—	0,0990.
IV.	0,2325	»	0,7810	—	0,1105.

Diefs giebt auf 100 berechnet:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	91,842	—	91,640	—	92,111	—	91,722
Wasserstoff	5,362	—	5,270	—	5,293	—	5,273
Sauerstoff	2,796	—	3,096	—	2,596	—	3,005.

Hieraus geht also mit Gewifsheit hervor, dafs das Idrialin nicht ein blofser Kohlenwasserstoff ist, sondern Sauerstoff enthält. Wird die Formel C^3 H mit 14 multiplicirt, so macht der Sauerstoffgehalt gerade ein Atom auf ein Atom des Körpers C^{42} H^{14} und seine berechnete Zusammensetzung wäre:

C^{42}	=	3155,040	—	91,990
H^{14}	=	174,713	—	5,094
O	=	100,000	—	2,916
		3429,753	—	100,000.

Der im Mittel der 4 Analysen 2,8 pC. betragende Sauerstoffgehalt konnte nicht auf Rechnung unverbrannter Substanz geschoben werden, da stets am Ende der Verbrennung, während des Durchganges von reinem Sauerstoffgas, die Verbrennungsröhre der ganzen Länge nach in starkem Glühen erhalten wurde; das während der Verbrennung reducirte Kupfer war zuletzt wieder vollständig oxydirt; auch fand kein Umstand statt, wodurch ein Verlust von Kohlensäure oder Wasser hätte bedingt seyn können.

Das Idrialin enthält demnach Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben relativen Verhältnifs, wie sie in dem Idryl enthalten sind; und ist es richtig, das Idryl als das Radical des Idrialins zu betrachten, so mufs die Zusammensetzung des Idryls durch die Formel $C^{42} H^{14}$ ausgedrückt werden.

Einige Versuche, aus dem Idrialin Idryl darzustellen, namentlich durch Einwirkung von schwefliger Säure, gaben kein befriedigendes Resultat.

Aus Mangel an Material konnte leider weder eine Bestimmung seiner Dampfdichte gemacht, noch sein Verhalten zu Chlor und zu Schwefelsäure weiter verfolgt werden. Mit beiden vereinigt es sich, und mit Schwefelsäure bildet es eine gepaarte Säure, die mit Baryt und Bleioxyd auflösliche Salze giebt. Vielleicht ist sie identisch mit der von Schrötter beobachteten Idrialin-Schwefelsäure.

Von dem Idryl verschieden, verhält sich der oben mit A bezeichnete, in feinen Blättchen erhaltene Körper. Er ist in Alkohol und Essigsäure viel schwerlöslicher, von concentrirter Schwefelsäure wird er in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme löst er sich darin mit braunrother Farbe; sein Schmelzpunkt liegt über + 100°. Er verflüchtigt sich aber schon, ehe man ihn schmelzen sieht, in feinen, farblosen Blättchen vollständig. Seine geringe Menge gestattete nur eine einzige Analyse:

0,140 Grm. gaben 0,4802 Kohlensäure und 0,715 Wasser. Diefs beträgt auf 100 Theile berechnet :

Kohlenstoff	93,654
Wasserstoff	5,666
	99,320.

Chemische Beiträge zur Kenntnifs der Schwämme; von Dr. *J. Schlossberger* und Dr. *O. Doepping.*

In den meisten diätetischen Schriften stehen die Pilze unter den besonders nahrhaften Speisen ziemlich oben an, und sie spielen darum in unserer Heilmittellehre eine nicht unbedeutende Rolle, sowohl unter den sogenannten restaurirenden Mitteln, als unter den Aphrodisiacis. Eine vielverbreitete Meinung läfst die angedeuteten Wirkungen der efsbaren Schwämme durch ihren *bedeutenden Stickstoffgehalt* erklärt und bekräftigt werden, und sucht dieselben also auch in dieser Hinsicht den Thieren näher zu stellen. Diese Annahme konnte aber so lange nicht als wissenschaftlich begründet angesehen werden, als sie sich nicht auf directe Versuche stützte, wenn sie auch durch manche Erscheinungen an den Schwämmen, wie namentlich ihre aufserordentliche Neigung zur Umsetzung und Verwesung, sehr annehmbar erschien. Nachdem nun Boussingault für die Nährkraft unserer Nahrungsmittel (sowie für die Düngkraft der organischen Düngstoffe) in der *Bestimmung des Stickstoffgehalts* derselben einen leichter anwendbaren und viel sichereren Vergleichungspunkt angegeben, als es die vorherigen Experimente der Landwirthe möglich machten; nachdem derselbe Chemiker diese Ver-

gleichungsweise in einer grofsen Reihe von directen Bestimmungen durchgeführt hatte, schien es uns nicht ohne Interesse, auch eine Anzahl Schwämme, sowohl perennirende als vorzüglich einige Repräsentanten derjenigen, deren ganzes Vegetiren nur wenige Wochen oder gar Tage dauert, hinsichtlich ihres Stickstoffgehaltes genauer zu untersuchen.

Es wurden dieselben zu diesem Behufe bei 100° C. getrocknet, und nachdem die Menge ihrer unorganischen Bestandtheile bestimmt worden war, der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will unterworfen. Da bei dieser sonst so zweckmäfsigen Methode der Versuch durch das Zurücksteigen der Salzsäure in das Verbrennungsrohr, besonders gegen das Ende der Operation, leicht mifslingt, so modificirten wir das vorgelegte Säuregefäfs in folgender Weise : es wurden zu der Aufnahme der Ammoniakdämpfe zwei Kölbchen, ganz in der Weise des Fresenius-Will'schen Apparats, zur Bestimmung der Kohlensäure aneinandergefügt, und zwar dasjenige Kölbchen, das mit dem Verbrennungsrohr zunächst communicirte, von etwas gröfserem Volum gewählt; die Verbindung zwischen diesem Kölbchen und dem Verbrennungsrohr wurde durch eine rechtwinklig gebogene Glasröhre bewerkstelligt, die sogleich, nachdem sie durch den Kork des Kölbchens getreten, abgeschnitten worden war; in dem ersten Kölbchen wurde kaum der Boden mit einer dünnen Schichte Säure bedeckt, während in dem zweiten Gefäfse die Hauptmenge der Säure sich befand; aus dem letzteren konnten die nicht absorbirbaren Gase durch eine etwas lange Röhre entweichen, an deren Mitte eine Kugel angeblasen war, um etwaiges Herausgerissenwerden einiger Tropfen Säure unmöglich zu machen. Der Verschlufs beider Kölbchen geschah mit völlig ausgewaschenen Korkstöpseln. Es hatte diese Modification des genannten Apparates den Vortheil, dafs man die ganze Operation mit viel mehr Ruhe vornehmen konnte; wir konnten am Ende derselben die Flüssigkeit des zweiten Fläschchens ganz ohne

Besorgnifs zurücksteigen lassen, denn wenn sich auch der ganze Inhalt desselben in das erste Gefäfs entleerte, so war doch durch die Entfernung der Flüssigkeit von der Mündung des Zuleitungsrohrs aus der Verbrennungsröhre keine Möglichkeit des Zurückstürtzens in die letztere vorhanden. Die Reinigung der Fläschchen gelang mit grofser Leichtigkeit, von den Korken liefs sich durch Wasser und Alkohol aller etwa anhängende Salmiak vollständig abwaschen. Die Bestimmung des erhaltenen Salmiaks geschah durchaus in der bekannten Weise mit Platinchlorid. Vergleichende Versuche gaben bei der Anwendung des ursprünglichen Will'schen Apparats und bei der der eben beschriebenen Modification ganz dieselben Resultate :

Die in dieser Weise von uns untersuchten Schwämme sind nun folgende :

1. *Agaricus deliciosus L.* der sog. Reizker oder Röthling.

7,300 Grm. frischer Schwamm hinterliefsen nach dem Trocknen im Wasserbad 0,961 festen Rückstand; er besteht demnach aus 13,1 festen Bestandtheilen

86,9 Wasser.

100,00.

0,473 des trockenen Schwamms gaben 0,033 Asche (Eisen- und Manganhaltig) = 6,9 pC.

0,365 des trockenen Schwammes gaben 0,252 Platinsalmiak = 4,68 pC. Stickstoff.

In 100 Theilen des frischen Schwammes sind hiernach :

0,61 N.

0,90 Asche.

2. *Agaricus arvensis* Schaeffer (eine Varietät des Champignon) :

4,630 frischer Schwamm hinterliefsen bei 100° C. 0,435; also sind in 100 Theilen desselben 9,39 feste Substanz

90,61 Wasser.

Die Lamellen der Unterfläche des Huts gaben bei 100° getrocknet folgende Resultate :

0,545 hinterliefsen 0,059 Asche = 10,82 pC.

0,570 gaben 0,582 Platinsalmiak = 7,26 pC. N.

In 100 Theilen der frischen Lamellen sind hiernach :

0,68 N.

1,01 Asche.

Der Strunk und das feste Parenchym des Huts *) ergaben in beiden Punkten einige Differenz : 0,634 bei 100° getrocknet, hinterliefsen 0,074 Asche = 11,6 pC. (diese Asche reagirte sehr stark alkalisch, löste sich fast vollständig in Wasser; auch sie enthielt Mangan).

0,427 Grm. gaben 0,495 Platinsalmiak = 8,3 pC. N.

In 100 Theilen des frischen Strunks sind also 0,77 N.

1,08 Asche.

3. *Agaricus glutinosus* : 6,901 Grm. frischer Schwamm hinterliefsen bei 100° 0,434 festen Rückstand; in 100 Theilen sind demnach 6,29 feste Substanz

93,71 Wasser.

0,888 Grm. des trocknen Rückstandes gaben 0,043 Asche = 4,8 pC.

0,854 Grm. des trockenen Rückstandes gaben 0,5915 Platinsalmiak = 4,61 N.

In 100 Theilen des frischen Schwammes : 0,29 N.

0,30 Asche.

4. *Agaricus russula* Scop.

6,764 Grm. lieferten beim Trocknen 0,599 festen Rückstand; also sind in 100 Theilen :

8,8 feste Substanz

91,2 Wasser.

---

*) Zu bemerken ist die ausgezeichnet schöne rothe Färbung, die besonders die Oberhaut dieses Schwammes durch concentrirte Schwefelsäure annimmt.

0,902 Grm. des bei 100° getrockneten Rückstandes hinterliefsen 0,086 Asche = 9,5 pC.

0,520 Grm. des bei 100° getrockneten Rückstandes gaben 0,315 Platinsalmiak = 4,25 pC.

In 100 Theilen des frischen Schwamms sind folglich :

0,37 N.
0,83 Asche.

5. *Agaricus cantharellus* L. (Cantharellus cibarius Fr.) gelber Pfifferling o. Eierschwamm).

5,713 Grm. frischen Schwamms gaben 0,540 trockenen Rückstand bei 100°; also sind in 100 Theilen : 9,4 feste Substanz
90,6 Wasser.

1,028 Grm. des trockenen Rückstandes lieferten 0,116 Asche = 11,2 pC.

0,705 Grm. des trockenen Rückstands lieferten 0,318 Platinsalmiak = 3,22 pC. N.

In 100 Theilen des frischen Schwamms sind also 0,30 N.
1,05 Asche

6. *Agaricus muscarius* L. Fliegenschwamm.

a) Der ganze Schwamm : 7,632 frische Substanz hinterliefs bei 100° 0,721 Grm.; in 100 Theilen besteht sie also aus :

9,44 fester Substanz
90,56 Wasser.

1,340 Grm. des eben genannten Rückstandes hinterliefsen 0,121 Asche = 9,0 pC.

Die Einäscherung war hier, wie bei den meisten von uns untersuchten Schwämmen, sehr schwierig zu vollenden und gelang nicht vollständig ohne Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure; die Asche war reich an Phosphaten und ziemlich manganhaltig.

0,455 Grm. trockener Substanz gaben 0,381 Platinsalmiak = 6,34 pC. N.

Es sind also in 100 Theilen des frischen Schwamms :

0,598 N.

0,849 Asche.

b) Die rothe Haut des Huts gab etwa dieselbe Menge Asche.

0,575 Grm. der trockenen Substanz davon lieferten 0,579 Platinsalmiak = 7,02 pC. N.

7. *Boletus aureus* Sch. (Boletus luteus L.).

10,732 Grm. hinterliefsen bei 100° 0,618 festen Rückstand.

In 100 Theilen sind demnach 5,65 feste Substanz

94,25 Wasser.

0,661 Grm. des trockenen Rückstandes lieferten 0,015 Asche = 6,80 pC.

0,417 Grm. des trockenen Rückstandes lieferten 0,310 Platinsalmiak = 4,7 pC. N.

In 100 Theilen des frischen Pilses sind hiernach 0,26 N.

0,38 Asche.

Die Haut dieses Boletus wurde für sich getrocknet : 0,419 festen Rückstandes gaben 0,290 Platinsalmiak = 4,38 pC. N.

8. *Lycoperdon echinatum.*

0,681 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,036 Asche = 5,2 pC.

0,424 Grm. gaben 0,390 Platinsalmiak = 6,16 pC. N.

9. *Polyperus fomentarius.*

Bei 100° getrocknet, gaben 4,828 Grm. 0,149 Asche 3,0 pC.

0,4365 Grm. lieferten 0,298 Platinsalmiak, was (nach Abzug der Asche) 4,46 pC. N. entspricht.

10. *Daedalea guereina.* 4,465 Grm. bei 100° getrockneter Substanz, hinterliefsen 0,142 Asche = 3,1 pC.

0,550 Grm. gaben 0,269 Platinsalmiak = 3,19 pC. N.

Der wässerige Auszug wurde, an der Luft stehend, bald unter Entwickelung sehr übelriechender Gasarten und Trübung der Flüssigkeit zersetzt; unter den Gasarten liefs sich etwas Schwefelwasserstoff mit Entschiedenheit erkennen.

Ueberblicken wir die Ergebnisse vorliegender Untersuchungen, so enthalten die Pilse fast mehr Wasser als irgend ein anderes Vegetabil, das zu unserer Nahrung dient; kaum dürften ihnen in dieser Beziehung manche saftigen Früchte den Rang streitig machen, da diese ohnehin selten als eigentliche Nahrungsmittel in Betracht kommen. Es werden durch diesen *Wasserreichthum* mehrere bisher auffallende Erscheinungen an jenen sonderbaren Körpern des Pflanzenreichs erklärlicher; so vor allem ihr oft so plötzliches, sprichwörtlich gewordenes Aufschiefsen, wie sie vom kleinsten Rudimente aus auf einen Regen hin oft in wenigen Stunden oder Tagen zu mehr als faustgrofsen Gewächsen sich heranbilden; eben so folgt daraus ganz natürlich die bei den Pilsen wohl mehr als bei irgend einer anderen Pflanze vorherrschende Neigung zur Umsetzung und Fäulnifs, da sie neben einer grofsen Quantität Wassers und bei *einer* sehr einfachen Structur unter ihren festen Bestandtheilen eine vergleichungsweise sehr ansehnliche Menge von Proteïnsubstanz enthalten. Was die letztere anbetrifft, so *zeichnen* sich die Schwämme allerdings durch ihren *Stickstoffgehalt* unter den *Vegetabilien* aus, und übertreffen daran, vom Wassergehalte abgesehen, bei weitem die meisten unserer pflanzlichen Nahrungsmittel. Die an Stickstoff ärmsten, oben angeführten Schwämme, nähern sich den stickstoffreichsten, vegetabilischen Nahrungspflanzen, so den Erbsen und Bohnen, deren Stickstoff nach Boussingault in der trockenen Frucht 3 — 5 pC. beträgt. Von dem Stickstoffgehalte des Waizens enthalten die meisten Schwämme (bei 100° getrocknet) das doppelte oder dreifache.

Leider fehlte es uns an zureichendem Material, um detaillirte Aschenanalysen einiger schnell wachsenden Pilse auszuführen; doch stellte sich bei dem Einäschern zur Bestimmung der Totalmenge an Aschenbestandtheilen in allen untersuchten Schwämmen ein Reichthum an Phosphaten deutlich heraus, der also auch hier mit dem Reichthum an Proteïnsubstanzen in directem Verhältnisse

zu stehen scheint. Es läfst sich hiernach jetzt vom Standpunkt der Wissenschaft aus eine Ansicht feststellen, die bisher blofs auf Wahrscheinlichkeitsgründe hin angenommen wurde, nämlich diejenige, dafs die Schwämme ein *bedeutendes Nährvermögen* im strengen Sinne des Worts besitzen, und besonders zur directen Blutbildung mächtig mögen beitragen können. Wir haben in unsere Reihe auch einige *giftige* Schwämme aufgenommen; es geschah dieses einerseits defshalb, weil es vielleicht mit geringer Mühe einst gelingt (durch Zubereitung oder Zusätze) dieselben ebenfalls als Nahrungsmittel verwendbar zu machen; andererseits aber weil der Reichthum an Stickstoff denselben, da wo sie in Menge zu haben sind, als *organische Düngmittel* einen nicht geringen Werth verleihen dürfte, indem sie zum Theil dann mit dem Guano möchten wetteifern können, der bei 100° getrocknet nach Boussingault auch nur etwa 6 pC. N. enthält. Doch hierüber mögen landwirthschaftliche Versuche entscheiden.

Was das eigentliche Substrat der Schwämme, ihre *Faser*, anbelangt, so wurde in neuester Zeit das *Fungin*, wie es Braconnot u. A. schilderten, aus der Liste der nährenden Pflanzenstoffe gestrichen, indem Payen und nachher Fromberg nachwiesen, dafs die gehörig gereinigte Faser der Schwämme durchaus mit der *Cellulose* übereinkommt. Payen fand so für die

Faser des Agaricus etulis	des Boletus igniarius
C 44,52	C 43,40
H 6,67	H 6,11
O 48,81	O 50,49.

Fromberg erhielt für die Faser von Agaricus albus, nachdem dieselbe mit Wasser ausgekocht, mit einer schwachen Natronlauge, Salzsäure und Weingeist ausgezogen worden war :

C 45,57
H 6,29
O 48,14,

und nach nochmaliger Behandlung mit Natron, Salzsäure und Weingeist 44 pC. Kohle.

Wir hatten an den von uns untersuchten Schwämmen volle Gelegenheit, diese Resultate zu bestätigen, wovon als Belege einige Beispiele angeführt werden mögen.

Polyporus fomentarius, zerkleinert, mit kaltem, dann mit heifsem Wasser, verdünntem Kali, Salzsäure und Weingeist ausgezogen, hinterliefs eine Substanz, die bei 100° getrocknet, folgende Resultate gab :

I. 0,553 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,917 CO_2 und 0,340 HO.

II. 0,430 Grm. gaben 0,709 CO_2 und 0,265 HO.

	I.	II.
C	45,42	45,32
H	6,80	6,84
O	47,78	47,84
	100,00.	100,00.

Nur nach langem und anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelang es, die gereinigte Faser in Traubenzucker überzuführen.

Daedalea quercina.

0,445 Grm. der rohen, bei 100° getrockneten Hutsubstanz gaben mit CuO verbrannt, 0,795 CO_2 und 0,274 HO. Dieses giebt mit Hinzuziehung des oben bestimmten Stickstoffs und nach Abzug der Asche :

C	50,60
H	7,00
N	3,19
O	39,21.

Es wurde nun aus dieser Hutsubstanz durch Behandlung mit den verschiedenen Ausziehmitteln die reine Cellulose dargestellt.

I. 0,517 Grm. dieser Cellulose gaben, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,857 CO_2 und 0,292 HO (keinen Stickstoff).

II. 0,5935 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,981 CO_2 und 0,342 HO.

	I.	II.
C	45,58	45,46
H	6,27	6,36
O	48,15	48,18
	100,00.	100,00.

Das lichtbraune, halbvermoderte Eichenholz, auf welchem dieser Schwamm gewachsen war, gab nach Abzug der erdigen Bestandtheile folgende Resultate :

I. 0,509 Grm. mit CuO und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,984 CO_2 und 0,271 HO.

II. 0,530 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,018 CO_2 und 0,294 HO.

	I.	II.
C	53,16	52,82
H	5,91	6,16
O	40,93	41,02
	100,00.	100,00.

Der Stickstoff dieses Holzes betrug etwa ½ pC.

Gay-Lussac fand in dem mit Wasser und Weingeist ausgezogenen Eichenholz 52,53 C. und 47,47 H und O im Verhältnisse wie im Wasser. Meyer fand in vermodertem Eichenholze 53,36 C und 46,44 H und O. (S. Liebig's Agriculturchemie 5te Aufl. p. 437 f.)

Bemerkenswerth erschien uns, dafs in dem vermoderten Holze, auf welchem wir die Daedalea gesammelt hatten, kaum Spuren von phosphorsauren Salzen zu finden waren, die dagegen in dem Schmarotzerschwamm selbst in ziemlicher Menge sich

vorfanden. Es ist dieses eine Parallele zu dem von Fresenius und Will beobachteten Falle, dafs in der Mistel die auf einem Aepfelbaum wuchs, ein grofser, in dem letzteren nur ein sehr kleiner Gehalt an Phosphaten gefunden werden konnte.

Sehr eigenthümlich verhielt sich die rohe Substanz eines *Polyporus destructor*, den wir auf dem halbvermoderten Theile einer Pappel fanden. Es liefs sich dieselbe nach dem Trocknen zu einem fast weifsen Pulver zerreiben, und enthielt viel weniger Stickstoff als die anderen, auch die perennirenden Schwämme, nämlich nicht einmal 1 pC.

1,680 Grm. bei 100° getrockneter Substanz, hinterliefsen 0,072 Asche = 4,2 pC.

Die *rohe*, bei 100° getrocknete Substanz gab nach Abzug der Asche die Zusammensetzung der Cellulose, nämlich :

I. 0,408 Grm. gaben 0,639 CO_2 und 0,227 HO.

II. 0,407 „ „ 0,638 CO_2 „ 0,231 HO.

	I.	II.
C	43,06	43,10
H	6,18	6,30
O	50,76	50,60
	100,00.	100,00.

Nachdem der Pilz mit den verschiedenen Auszugsmitteln erschöpft worden war, erhielt man als Rückstand eine ganz weifse Materie.

I. 0,9095 Grm. derselben gaben 1,453 CO_2 und 0,548 HO.

II. 0,518 „ „ „ 0,827 CO_2 „ 0,311 HO.

	I.	II.
C	43,93	43,90
H	6,69	6,62
O	49,38	49,48
	100,00.	100,00.

Das halbvermodertes Pappelholz, auf welchem dieser Poly-

porus gewachsen war, unterwarfen wir ebenfalls der Elementaranalyse.

0,995 Grm. bei 100° getrockneten Holzes hinterliefsen 0,022 Asche = 2,2 pC.

0,214 Grm. gaben, mit CuO und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,383 CO_2 und 0,124 HO, neben Spuren von Stickstoff.

Hiernach :

C	50,15
H	6,43
O	43,42
	100,00.

Es hat also in diesem Falle den Anschein, als ob aus dem Pappelholze nur die Cellulose in den Schwamm, und zwar fast ohne Veränderung übergegangen; dagegen das kohlenstoffreichere Lignin nicht in den Schwamm aufgenommen worden wäre.

Was den *Amylum*gehalt der Schwämme betrifft, so konnten wir durch blofses Betupfen mit Jodtinctur in keinem einzigen der von uns untersuchten Fälle eine blaue Färbung hervorrufen; unter dem Mikroskop erkannten wir in einzelnen, z. B. in dem ausgeprefsten Saft von Cantharellus cibarius einzelne, durch Jod blau werdende Körner; doch wurden daneben ganz deutlich viele, zum Theil an Gröfse und Gestalt den Stärkekörnern ähnliche, Körner beobachtet, die durch Jod nur intensiv gelb wurden; an einigen wenigen Stellen entstanden grüne Flecken durch Jod, vielleicht durch Zusammentreffen dieser gelben und blauen Körner.

In fast allen von uns untersuchten Schwämmen konnten wir neben Mannit auch gährungsfähigen Zucker erkennen; interessant war uns die Beobachtung, dafs viele der saftigen Schwämme (so Agaric. russula, cantharellus, emeticus) in einer Flasche mit enger aber nicht verschlossener Oeffnung mehrere Tage aufbewahrt, *ganz von selbst in geistige Gährung übergingen;* sie nah-

vorn und hinten angebrachten Chlorcalciumröhren durch einen Aspirator eine Viertelstunde lang trockene Luft darüber geleitet; nach desem wurde der Apparat, wie beschrieben, zusammengefügt, und vor das Rohr mit glühendem Kupferoxyd eine genau gewogene Röhre mit Chlorcalcium, und eben so ein gewogenes Rohr mit Stückchen kaustischen Kalis vorgelegt; letzteres communicirte mit einem zweiten Chlorcaciumrohr, das endlich an einen voluminösen Aspirator angepafst wurde. Noch war in den Kork der ersten Flasche (in der sich die Pilze befanden) eine Röhre eingefügt, die mit einem mit Schwefelsäure gefüllten gläsernen Cylinder so verbunden war, dafs beim in Gangsetzen des Aspirators die Luft, die durch den Apparat gezogen wurde, diese Flüssigkeit passiren mufste; es geschah dieses mehr um ein Erkennungsmittel zu haben für die Mengen der durchströmenden Luft, als um diese selbst zu reinigen, da ja in dem Verlaufe des Apparats der reinigenden Mittel genug angebracht waren. Schon in der ersten Stunde, ja schon ehe der Aspirator recht in Wirkung trat; fand eine sehr reichliche Trübung und Fällung in dem Barytwasser Statt; nachdem wir den Aspirator drei Stunden hatten fliefsen lassen, während welcher Zeit das CuO in beständigem Glühen war erhalten worden, wurden die vorgelegten gewogenen Röhren mit Chlorcalcium und Kalihydrat abgenommen und wieder gewogen; beide hatten um so beträchtliche Mengen zugenommen (das Chlorcalciumrohr um 100 Miligr., das Kalirohr um mehr als 300 Milligr.), dafs von einer blofsen zufälligen Zunahme nicht mehr die Rede seyn konnte; es mufste, und zwar in reichlicher Menge, ein Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltendes Gas ausgehaucht worden seyn. Zu bemerken ist noch, dafs die Schwefelsäure, über welche die Gase strichen, stark gebräunt worden war (von organischer Materie). Die Schwämme hatten nach der Beendigung des Versuchs noch durchaus den Geruch, den sie im frischen Zustand besitzen, und nah-

men erst, nachdem sie noch etwa drei Tage an der Luft gestanden hatten, den oben erwähnten, weinmostähnlichen Geruch an.

Ein zweiter Versuch, durchaus auf dieselbe Weise angestellt, gab ganz ähnliche Resultate. Als wir einigemale das Gas, statt es über glühendes Kupferoxyd zu leiten, über Wasser auffingen und dann über Quecksilber mit frischgeglühtem Platinschwamm und mit Sauerstoff zusammenbrachten, konnten wir selbst bei mehrstündigem Stehen keine Volumverminderung wahrnehmen; es war also *kein freies Wasserstoffgas* darin, dagegen war es reich an Stickstoff. Marcet *) hatte vor längerer Zeit gefunden, dafs Schwämme unter Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt, bedeutende Mengen Wasserstoff aushauchen; uns schien dieser Versuch so wenig den physiologischen Verhältnissen der Schwämme entsprechend, die doch weder im Wasser noch im Sonnenlicht leben, dafs daraus selbst, wenn eine wirkliche Wasserstoffentwicklung Statt fände, gewifs nicht irgend ein Schlufs auf die Vegetationserscheinungen der Pilse hätte gemacht werden dürfen. Nur so viel ist jetzt sicher gestellt, dafs die frischen Schwämme (wie alle nicht grünen Pflanzentheile) grofse Quantitäten Kohlensäure aushauchen, wozu wenigstens bei einzelnen Arten noch Kohlenwasserstoff zu kommen scheint.

Die eigenthümlichen Säuren der Schwämme werden wir, wenn uns die Gelegenheit dazu vergönnt ist, in Bälde zum speciellen Gegenstande einer zweiten Untersuchung machen.

---

*) Annal. de Chim. T. XL p. 318.

Ueber die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Rohrzucker, Gummi, Stärkmehl und Mannit;

von Dr. *Johann Gottlieb.*

Vor längerer Zeit schon war die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf mehrere organische Substanzen der Gegenstand einer Untersuchung von Gay-Lussac gewesen, welcher seine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die Bildung von Oxalsäure gerichtet und bei der Weinsäure auch die Entstehung von Essigsäure nachgewiesen hatte. Die Entdeckung von Pelouze, dafs Rohrzucker unter gewissen Verhältnissen in Buttersäure, Wasserstoff, Kohlensäure und Wasser zerfallen könne, sowie die Bemerkung Prof. Redtenbacher's *), dafs beim Verbrennen von gröfseren Mengen Zucker sich ein bedeutend an Acroleïn erinnernder Geruch entwickele, veranlafsten mich, in dessen Laboratorio die Zerlegungsproducte des Zuckers und verwandter Substanzen durch schmelzendes Kalihydrat näher zu untersuchen.

Es schien nämlich gleich wahrscheinlich, dafs dabei unter gleichzeitiger Bildung anderer Producte entweder Buttersäure oder Acrylsäure entstehe. Die anfänglich erhaltenen Resultate bestärkten mich in der That in der letzteren dieser Annahmen, denn ich erhielt durch Einwirkung von Kali auf Rohrzucker eine Säure, deren Geruch dem der Acrylsäure täuschend ähnlich war, und deren Verbindung mit Silberoxyd fast genau die Eigenschaften des acrylsauren Silberoxyds besafs. Ihre Zusammensetzung ist indessen von jener der Acrylsäure wesentlich verschieden, und ich theile in Folgendem das Ergebnifs ihrer Untersuchung mit dem Bemerken mit, dafs ich mich gröfstentheils des Rohrzuckers zur

---

*) Diese Annal. Bd. XLVII S. 148.

Darstellung derselben bedient, allein wiederholt überzeugt habe, dafs Stärkmehl, Gummi und Mannit dieselben Producte liefern.

Wenn concentrirte Kalilauge bis zu dem Punkte abgedampft, dafs sie beim Erkalten erstarrt, nach und nach unter fortwährender Erhitzung mit etwa einem Theile Zucker auf drei Theile Kalihydrat, in Berührung gebracht wird, so bräunt sich die Masse unter beständiger Wasserstoffgasentwickelung, und der Geruch nach Caramel ist deutlich wahrzunehmen, welcher bald verschwindet, während ein mehr aromatischer Geruch entsteht. Nach einigen Minuten ist die heftigste Einwirkung vorüber, die Masse wird dickflüssig und schäumt fortwährend, bis die braune Färbung verschwindet, worauf das Ganze ziemlich fest wird und die Operation als beendigt anzusehen ist. Die Salzmasse ist nach dem Erkalten lichtgelb gefärbt. Sie wird in wenig Wasser gelöst und mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, wobei sie sich unter Entwickelung einer grofsen Menge Kohlensäure bedeutend erwärmt, was so viel als möglich vermieden werden mufs. Zugleich entsteht ein reichlicher Niederschlag von saurem oxalsaurem Kali. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird aus einer Retorte destillirt. Das Destillat ist stark sauer und enthält Ameisensäure, Essigsäure und eine neue Säure, welche ich, aus unten anzuführenden Gründen, Metacetonsäure nenne. Um die Ameisensäure zu entfernen, kocht man am besten das Gemenge mit einem Ueberschufs von Quecksilberoxyd, so lange Kohlensäureentwickelung Statt findet, worauf die gebildeten Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die beiden Säuren mit kohlensaurem Natron gesättigt werden. — Ich habe die Essigsäure von der Metacetonsäure in keiner anderen Weise zu trennen vermocht, als durch Krystallisation ihrer Natronsalze und selbst diese Methode bietet mehrere Schwierigkeiten dar, besonders da die Essigsäure immer den gröfsten Theil des Destillats ausmacht und man stets mit 1 — 2 Pfund Rohrzucker operiren mufs, um nur

geringe Mengen eines reinen Natronsalzes zu erhalten. Die Metacetonsäure ist in ihren Eigenschaften der Essigsäure so nahe gestellt, dafs ich nicht im Stande war, in ihren Salzen wesentliche Unterschiede, auf die sich eine leichtere Trennungsmethode begründen liefse, aufzufinden. Ihre Silbersalze besitzen fast gleiche Löslichkeit, Gemenge von essigsaurem und metacetonsaurem Kupferoxyd, Zinkoxyd, Baryt etc. krystallisiren nicht, und zudem haben beide Säuren eine grofse Neigung, in Verbindung mit derselben Base, Doppelsalze zu bilden. Diefs findet bei dem Silbersalze selbst dann statt, wenn das essigsaure Salz in bedeutendem Ueberschusse vorhanden ist.

Da das metacetonsaure Natron höchst schwierig krystallisirt, während beim essigsauren Natron der entgegengesetzte Fall eintritt, so gelangt man bald zu einem Punkt, wo der gröfste Theil des essigsauren Natrons entfernt ist, desto schwieriger sind indessen die letzten Antheile desselben vom metacetonsauren Salze zu trennen, da in der beinahe syrupdicken Mutterlauge fast nie eine deutliche Krystallisation Statt findet. Es ist dann am besten, etwas zu verdünnen und durch sehr langsames Abdampfen die letzten Reste von essigsaurem Natron zu entfernen. Zeigen sich dann selbst nach längerer Zeit keine Krystalle von essigsaurem Natron mehr, so ist das Salz rein. — Um die Zusammensetzung der Metacetonsäure kennen zu lernen, bediente ich mich ihres Silbersalzes. Zur Darstellung desselben wird die mäfsig concentrirte Lösung des metacetonsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so lange ein dicker, weifser Niederschlag erfolgt, das Ganze gekocht, wobei eine kleine Reduction Statt findet und rasch filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das metacetonsaure Silberoxyd in glänzenden weifsen, schweren Körnern ab, welche unter dem Mikroskop als kleine Drüsen von kurzen nadelförmigen Krystallen erscheinen. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man noch eine kleinere Menge des Salzes gewinnen.

Das metacetonsaure Silberoxyd ist gegen das Licht sehr wenig empfindlich und kann durch mehrere Wochen demselben ausgesetzt bleiben, ohne dafs eine besondere Veränderung seiner Farbe bemerkbar wäre, in der Wärme aber, bei 100°, wird es bald schwarzbraun und theilweise zerlegt, daher es im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet werden mufs. Mit einer starken Mineralsäure übergossen, entwickelt es den eigenthümlichen Geruch der Metacetonsäure, welcher zugleich an den der Buttersäure und Acrylsäure erinnert. Im Porcellantiegel erhitzt, schmilzt es ruhig und verbrennt dann ganz geräuschlos, wodurch es sich wesentlich von essigsaurem und acrylsaurem Silberoyzd unterscheidet.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,2955 Grm. hinterliefsen 0,176 Grm. Silber, was 0,189 Silberoxyd entspricht.

0,556 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3995 Grm. Kohlensäure und 0,1375 Grm. Wasser.

II. 0,290 Grm. hinterliefsen 0,172 Grm. Silber = 0,1847 Silberoxyd.

0,5305 Grm. gaben 0,3805 Kohlensäure und 0,135 Wasser.

Diefs führt zu folgender Formel und procentischen Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
6 Aeq.	Kohlenstoff	455,12	20,05	19,76	19,72
5 „	Wasserstoff	62,39	2,74	2,74	2,82
3 „	Sauerstoff	300,00	13,24	13,54	13,77
1 „	Silberoxyd	1451,60	63,97	63,96	63,69
1 At.	metacetons. Silberox.	2269,11	100,00	100,00	100,00.

Die Substanzen der beiden Analysen rühren von verschiedenen Bereitungen her.

Es entwickelt sich daraus für das Silbersalz die Formel :

$$C_6\ H_5\ O_3 + Ag\,O,$$

wornach das Hydrat der Säure :

$$C_6\ H_5\ O_3 + aq.$$

ist. Die Metacetonsäure nimmt also in der Reihe jener Säuren, deren Hydrat den Kohlenwasserstoff : C H enthält, ihren Platz zwischen der Essigsäure und Buttersäure ein. Sie ist in allen Verhältnissen im Wasser löslich, besitzt, wie bemerkt, einen eigenthümlichen Geruch, und schmeckt einigermafsen concentrirt stark sauer. Die geringen Mengen, welche mir zu Gebote standen, erlaubten mir nicht, ihre Eigenschaften umfassender zu studiren.

Ich habe bereits des Doppelsalzes Erwähnung gethan, welches metacetonsaures Silberoxyd mit essigsaurem Silberoxyd bildet. Dieses entsteht immer, wenn man das ursprüngliche Gemenge von Essigsäure und Metacetonsäure mit Silberoxyd kocht und abfiltrirt, oder durch Zerlegung des Gemenges von essigsaurem und metacetonsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd. Es krystallisirt aus der heifsen Lösung in schönen, glänzenden Dendriten, welche weder mit metacetonsaurem, noch mit essigsaurem Silberoxyd Aehnlichkeit besitzen. Das abfiltrirte Salz ist leicht, locker und läfst sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen.

Die Analyse desselben gab folgende Resultate :

I. 0,4105 Grm. hinterliefsen 0,254 Grm. Silber = 0,2728 Grm. Silberoxyd.

0,699 Grm. gaben 0,450 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

II. 0,5945 Grm. hinterliefsen 0,3665 Grm. Silber = 0,3936 Grm. Silberoxyd.

0,688 Grm. gaben 0,445 Grm. Kohlensäure und 0,1485 Grm. Wasser.

Dies führt zu folgender Formel und procentischen Zusammensetzung:

			berechnet		gefunden I.	gefunden II.
5 Aeq.	Kohlenstoff	379,27	— 17,39	—	17,70 —	17,78
4 „	Wasserstoff	49,91	— 2,28	—	2,38 —	2,39
3 „	Sauerstoff	300,00	— 13,75	—	13,47 —	13,62
1 „	Silberoxyd	1451,60	— 66,58	—	66,45 —	66,21
		2180,18	— 100,00	—	100,00 —	100,00

Die Formel $C_5 H_4 O_3 + AgO$ zweimal genommen giebt $C_{10} H_8 O_6 + 2 AgO = (C_4 H_3 O_3 + AgO) + (C_6 H_5 O_3 + AgO)$, woraus hervorgeht, dafs das Salz aus einem Aequivalent essigsaurem und einem Aequivalent metacetonsaurem Silberoxyd besteht. Diefs wird ferner noch dadurch bewiesen, dafs, wenn man das Doppelsalz mit Chlornatrium zerlegt und die neugebildeten Natronsalze krystallisiren läfst, sogleich reines essigsaures Natron erscheint.

Ich habe auch einmal das Natrondoppelsalz erhalten, dessen willkührliche Darstellung mir indefs nicht gelingen wollte. Es bildet feine, glänzende Nadeln, dem essigsauren Natron sehr ähnlich, ist im Wasser leicht löslich und enthält Krystallwasser. Die geringe Menge, welche mir zu Gebote stand, erlaubte mir nur den Wassergehalt und das Natron zu bestimmen.

0,3045 trocknes Salz hieterliefsen im Platintiegel verbrannt 0,1825 Grm. kohlensaures Natron, was 0,1069 Natron entspricht. Diefs giebt in 100 Theilen 35,13 pC. Natron. Die Formel $C_5 H_4 O_3 + NaO$ verlangt 34,90 Natron.

0,8445 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,258 Grm. Wasser, was 30,55 pC. entspricht. Die Formel $(C_{10} H_8 O_6 + 2 NaO) + 9$ aq. verlangt 31,12 pC. Wasser.

Die Metacetonsäure verbindet sich leicht mit Aether und man erhält das metacetonsaure Aethyloxyd ohne Schwierigkeit, wenn man metacetonsaures Silberoxyd mit Schwefelsäure und

absolutem Alkohol kocht und sodann mit Wasser vermischt, wo sich der Aether als eine leichte Flüssigkeit abscheidet, welche einen angenehmen Früchtegeruch besitzt, der aber mit dem des buttersauren Aethyloxyds keine Aehnlichkeit hat. Seine weiteren Eigenschaften konnten nicht untersucht werden.

Bei Betrachtung der Formel der Metacetonsäure ergiebt sich, dafs dieselbe sowohl als eine Oxydationsstufe des Acetons, als auch des Metacetons von Fremy betrachtet werden kann. Denn 1 Atom Aceton = $C_6\ H_6\ O_2$ mehr 2O ist = $C_6\ H_5\ O_3$ + aq, das ist Metacetonsäurehydrat oder: 1 Atom Metaceton = $C_6\ H_5\ O$ mehr 2O ist gleich $C_6\ H_5\ O_3$ d. i. wasserfreier Metacetonsäure. Die Behandlung des Rohrzuckers etc. mit Kali bietet ebenfalls sehr viele Analogien mit dem Verfahren dar, durch welches Fremy beim Erhitzen von Zucker, Gummi und Stärkmehl mit Kalkerde Aceton und Metaceton erhielt. Es lag daher die Vermuthung sehr nahe, dafs die Metacetonsäure bei der beschriebenen Reaction ihre Entstehung einer vorhergehenden Bildung von Aceton oder Metaceton verdanke, welche erst weiter durch das Hydratwasser des Kali's zu Metacetonsäure oxydirt werden. Die Versuche, welche ich darüber angestellt habe, bewiesen, dafs die Metacetonsäure aus dem Metaceton entstehe, das Aceton aber bei der Einwirkung von Kalihydrat zu Essig- und Ameisensäure oxydirt werde.

Ich habe mir zu diesem Behufe gröfsere Mengen von Aceton und Metaceton dargestellt, wobei ich beim ersteren die Methode von Zeise, bei letzterem die von Fremy vorgeschriebene in Anwendung brachte. Man arbeitet in beiden Fällen viel vortheilhafter, wenn man statt des vorgeschriebenen Verhältnisses Kalkerde und Zucker etwa nur die Hälfte der ersteren nimmt, wo dann der Procefs weit rascher vor sich geht und das Product viel reichlicher ist. Namentlich gelingt die Darstellung von Metaceton sehr gut und leicht, indem man auf einen Theil Zucker nur 3 Theile Kalkerde nimmt, und das Gemenge (am besten

10—15 ℔ auf einmal) in einer gewöhnlichen Destillirblase, welche mit einer guten Kühlvorrichtung versehen ist, gelinde erwärmt, was ohne allen Schaden für die Blase geschehen kann. Wie Fremy bereits erwähnte, verbreitet sich die Reaction bald durch die ganze Masse, und es destillirt eine braun gefärbte Flüssigkeit über, welche durch mehrmaliges Rectificiren und Waschen mit Wasser von allen Verunreinigungen befreit werden kann. Da es leicht ist, sich auf diese Weise viele Loth Metaceton darzustellen, so gelingt auch die Reinigung desselben ohne Schwierigkeit.

Wenn man Metaceton auf schmelzendes Kalihydrat tropfen läfst, so destillirt beinahe alles ab, ohne weiter verändert zu werden, und man erhält auf diese Weise nur Spuren einer flüchtigen Säure. Auch ist es schwierig, Metacetonsäure durch Einwirkung von Kalikalk auf Metaceton hervorzubringen, da bei zu grofser Erwärmung leicht Verkohlung eintritt, während bei zu niedriger Temperatur das Metaceton unverändert abdestillirt. Bei allen Versuchen, welche ich damit anstellte, erhielt ich nur geringe Mengen Metacetonsäure, aber weder Essig- noch Ameisensäure. Am reichlichsten und schnellsten erhält man die Metacetonsäure jedoch, wenn man das Metaceton mit einem Gemenge von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali oxydirt. Die Reaction ist anfangs sehr heftig und mufs in einem geräumigen Kolben vorgenommen werden, der mit einem Kühlapparate in Verbindung steht. Es entwickelt sich eine reichliche Menge Kohlensäure, das Ganze erwärmt sich bedeutend, wobei immer etwas unverändertes Metaceton übergeht, und zuletzt ist es nöthig, die Einwirkung durch Wärme zu unterstützen. Hört die Gasentwickelung auf, so wechselt man die Vorlagen und destillirt die gebildeten Säuren über. Diese sind Essigsäure und Metacetonsäure, welche mit kohlensaurem Natron gesättigt und durch Krystallisation der Natronsalze getrennt werden. Ich habe aus dem so dargestellten metacetonsauren Natron ein Silbersalz

bereitet, dessen Eigenschaften vollkommen mit denen des durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Zucker, Gummi etc. erhaltenen metacetonsauren Silberoxyds übereinstimmten. Seine Analyse gab folgende Resultate :

0,2215 Grm. hinterliefsen 0,132 Silber = 0,1417 Grm. Silberoxyd.

0,7435 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5345 Grm. Kohlensäure und 0,188 Grm. Wasser.

Daraus entwickelt sich die oben gegebene Formel und procentische Zusammensetzung des metacetonsauren Silberoxyds.

						berechnet		gefunden
6	Aeq.	Kohlenstoff	—	455,12	—	20,05	—	19,76
5	»	Wasserstoff	—	62,39	—	2,74	—	2,80
3	»	Sauerstoff	—	300,00	—	13,24	—	13,44
1	»	Silberoxyd	—	1451,60	—	63,97	—	64,00
				2269,11	—	100,00	—	100,00

Das Doppelsalz wurde auch mit allen seinen Eigenschaften dargestellt und mit dem aus Zucker erzeugten gleich zusammengesetzt gefunden.

0,360 Grm. Substanz gaben 0,223 Grm. Silber = 0,239 Silberoxyd.

0,579 Grm. gaben 0,3615 Grm. Kohlensäure und 0,1265 Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen :

						berechnet		gefunden
5	Aeq.	Kohlenstoff	—	379,27	—	17,39	—	17,16
4	»	Wasserstoff	—	49,91	—	2,28	—	2,42
3	»	Sauerstoff	—	300,00	—	13,75	—	13,90
1	»	Silberoxyd	—	1451,60	—	66,58	—	66,52
				2180,18	—	100,00	—	100,00.

Was das Aceton betrifft, so war ich nicht im Stande, Metacetonsäure daraus darzustellen. Dumas giebt an*), dafs durch die

*) Diese Analen Bd. XXXV, S. 159.

Einwirkung von erhitztem Kalikalk auf Aceton nur Kohlensäure und Kohlenwasserstoff gebildet werde. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen, denn ich erhielt in allen Versuchen, wo ich Dämpfe von Aceton über Kalikalk streichen liefs, nach Uebersättigen desselben mit Schwefelsäure und Destillation der sauren Flüssigkeit stets eine reichliche Menge von Essigsäure und Ameisensäure. Chromsäure gab mit Aceton, wie Dumas gefunden, nur Essigsäure.

Es ist demnach erwiesen, dafs die Metacetonsäure wirklich durch Oxydation des Metacetons entstehe und wir können uns ein klares Bild von der Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Zucker, Stärkmehl etc. machen. Der Zucker zerfällt nämlich vorerst in Kohlensäure, Aceton und Metaceton. Das Metaceton wird in Metacetonsäure, das Aceton aber in Essigsäure und Ameisensäure übergeführt, welche beide theilweise weiter zu Oxalsäure oxydirt werden.

Ueber das Chinolin;

von *C. Bromeis.**)

Betrachtet man die von Liebig ausgeführten Analysen des Chinins und Cinchonins, so findet man, dafs beide Alkaloide in ihrer atomistischen Zusammensetzung nur um ein Atom Sauerstoff verschieden sind, so dafs man sie betrachten könnte als die verschiedenen Oxydationsstufen ein und desselben Radicals. Da

*) Dem Resultate nach schon in der chemischen Section der deutschen Naturforscherversammlung zu Mainz mitgetheilt. Durch die Veränderung meiner Stellung und meines Wohnorts, war ich bisher verhindert, diese Notiz zu publiciren.

diese Ansicht durch das gleichzeitige Auftreten beider Alkaloide in ein und derselben Pflanze sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, so sah ich mich veranlafst, eine grofse Reihe, aber leider ganz vergebener Versuche, anzustellen, um die niedere Oxydationsstufe des Cinchonins in die höhere des Chinins umzuwandeln. — Mit diesen Versuchen beschäftigt, theilte Gerhardt seine höchst interessante Beobachtung über die Zersetzung der Alkaloide durch Aetzkali und über die Darstellung des Chinolins mit *).

Gerhardt behandelte nämlich Chinin in der Siedhitze mit einer höchst concentrirten Kalilauge, und erhielt hierbei eine flüchtige, ölartige, stickstoffhaltige Basis, die er *Chinolein* **) genannt, deren nähere Eigenschaften er jedoch in seiner ersten Abhandlung nicht ausführlicher angiebt; auch theilte er zuerst nur eine unvollständige Analyse des Platinsalzes mit und liefs die Zusammensetzung des Chinolins zweifelhaft.

Diese Zersetung der Alkaloide durch Aetzkali schien mir besonders geeignet, weitern Aufschlufs über den Zusammenhang zwischen Chinin und Cinchonin zu erhalten.

Ich erhielt defshalb eine Unze Cinchonin (ähnlich wie Gerhardt das Chinin) mit drei Unzen festem Kalihydrat und einer Viertel-Unze Wasser in einer tabulirten Retorte fortwährend im Sieden. Nachdem der gröfste Theil des Wassers abdestillirt ist, beginnt eine bedeutende Wasserstoffgas-Entwickelung, die ganze Masse schäumt stark auf und fängt an sich an einzelnen Stellen intensiv purpurroth zu färben, welche Färbung im Verlauf der Operation immer allgemeiner und bedeutender wird.

---

*) Diese Annalen Bd. XLII. S. 310. und Bd. XLIV. S. 279, ebenso Recherches sur la classific. chimiq. de subst. organ. S. 42.

**) Berzelius hat in seinem letzten Jahresbericht den Namen *Chinolein*, um Mifsverständnisse zu vermeiden, in *Chinolin* umgeändert, wefshalb es auch hier geschieht.

Mit der Färbung tritt gleichzeitig die Bildung eines flüchtigen, ölartigen Körpers ein, der mit dem Wasser in einzelnen Tropfen in die Vorlage überdestillirt und dort zu Boden sinkt. Das abdestillirte Wasser mufs alle fünf Minuten durch einige Tropfen ersetzt werden, da sonst die Retorte leicht durchfressen wird, sich Ammoniak entwickelt, die ganze Masse sich leicht bräunt und förmlich verbrennt.

Nach beendigter Operation bleibt in der Retorte ein grofser Ueberschufs von Aetzkali mit kohlensaurem Kali zurück.

Der so erhaltene Körper stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Gerhardt aus dem Chinin erhaltenen Chinolin überein, welches auch Gerhardt in einer spätern ausführlichen Abhandlung *) vollkommen bestätigte; auch gelang es ihm, auf ähnliche Weise denselben Körper aus Strychnin darzustellen.

Gerhardt theilte zuerst für die Zusammensetzung des Chinolins, wie schon erwähnt, eine unzureichende Formel mit, wonach es zwei Atome Sauerstoff enthielt; später fehlten diese mit Recht ganz darin. Ebenso war der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt geändert, so dafs beide Formeln durchaus verschieden erscheinen; auch hat er den Körper nur in seiner Platinverbindung, nicht aber in seinem reinen und wasserhaltigen Zustande analysirt. Dieser Umstand, wie der, dafs die von mir erhaltenen analytischen Resultate nicht ganz mit den von Gerhardt mitgetheilten (namentlich im Wasserstoffgehalt) übereinstimmen, dann aber auch die Hydrate des Chinolins betreffen, dürften es nicht ganz überflüssig erscheinen lassen, wenn ich folgende Resultate hier nochmals kurz mittheile.

Dieses aus dem Cinchonin dargestellte Chinolin ist schwerer wie Wasser, durchaus ölartig, schmeckt intensiv bitter, riecht entfernt nach Blausäure, reagirt stark alkalisch, ist schwer

---

*) Recherches sur la classific. chimiq. de subst. organ. S. 42.

löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in allen verdünnten Säuren.

Ist das Chinolin nach der angegebenen Methode dargestellt, so ist es zwar gleich wasserhell, enthält aber meist noch etwas Ammoniak und ausserdem Wasser. Um es hiervon zu befreien, mufs es nochmals der Destillation unterworfen werden.

Hierbei trübt sich das anfangs ganz klare Chinolin, welches daher rührt, dafs sich Wassertheilchen ausscheiden, die auch zuerst abdestilliren und alles Ammoniak enthalten, welches möglicherweise dem Chinolin noch beigemischt war. Ist ein grofser Antheil des Wassers abdestillirt, so wird die ganze Masse wieder vollkommen klar; es beginnt dann auch das Chinolin bald zu kochen, worauf es Anfangs noch in Begleitung von etwas sich ausscheidendem Wasser, später jedoch ziemlich wasserfrei übergeht und bei sorgfältig geleitetem Feuer fast gar keinen Rückstand hinterläfst.

Ungeachtet seines hohen Kochpunktes ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur so flüchtig, dafs ein Tropfen auf Papier gebracht, welcher darauf einen dem Fette ähnlichen Fleck verursacht, schon nach kurzer Zeit vollkommen verschwindet. Bis zu 20° C. abgekühlt, bleibt sowohl das wasserhaltige als wasserfreie Chinolin dünnflüssig und klar.

Chinolinhydrat.

a) Unterwirft man das rohe Chiolin nicht der Destillation, sondern befreit man es von dem beigemengten Ammoniak durch Schütteln mit kaltem Wasser, so bildet es bei 0° ein wasserklares mit Wasser gesättigtes Oel.

In diesem Zustand der Elementaranalyse mittelst Kupferoxyd unterworfen, lieferte es nachfolgende Zahlen.

I. 0,2085 Grm. gaben 0,5340 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.

II. 0,2400 Grm. gaben 0,6130 Kohlensäure und 0,1505 Wasser, welchen Werthen nachfolgende entsprechen :

	berechnet			gefunden I.		II.
19 Aeq. Kohlenstoff	1452,3 —	70,28	—	70,80	—	70,62
11 „ Wasserstoff	137,3 —	6,64	—	7,11	—	6,97
1 „ Stickstoff	177,0 —	8,57	—	8,57	—	8,57 *)
3 „ Sauerstoff	300,0 —	14,51	—	13,52	—	13,84
	2066,6 —	100,00	—	100,00	—	100,00

b. Erhitzt man das bei 0° mit Wasser gesättigte Chinolin, so trübt es sich schon bei 15° und scheidet Wasser aus, welches, beim Erhitzen der Masse bis zu 100°, nebst einem geringen Antheil Chinolin nach und nach vollkommen entweicht. Unterbricht man das Erwärmen, sobald das Chinolin wieder ganz klar geworden ist und unterwirft es jetzt der Analyse, so erhält man folgende Resultate:

I. 0,2010 Grm. des nicht destillirten, aber bei 100° getrockneten Chinolins gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5740 Kohlensäure und 0,1131 Wasser.

II. 0,2835 Grm. derselben Substanz gaben 0,8105 Kohlensäure und 0,1610 Wasser.

III. 0,2000 aus einer zweiten Portion Cinchonin dargestelltes, nochmals mit Wasserdämpfen destillirtes und später entwässertes Chinolin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5725 Kohlensäure und 0,1180 Wasser.

---

*) Der Stickstoffgehalt konnte in dieser, wie in den beiden nachfolgenden Verbindungen nicht nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt werden, indem das Chinolin selbst bei drei Fufs langen und fast weifsglühenden Röhren gröfstentheils unzersetzt in die Salzsäure haltende Vorlage überdestillirte, wodurch der Stickstoffgehalt stets zu hoch ausfällt, indem die salzsaure Verbindung des Chinolins, ebenfalls wie Ammoniak, mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz bildet; ein Fall, der bei der Verbrennung der schwerlöslichen Basen häufiger vorkommen dürfte, da vielleicht aufser der genannten noch mehrere beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat Chinolin oder einen ähnlichen schwer zersetzbaren Körper liefern. — In obigen Analysen wurde defshalb der Stickstoffgehalt aus den nachfolgenden Analysen des Platinsalzes berechnet.

IV. 0,2290 Grm. der nämlichen Substanz gaben mit Kupferoxyd geglüht 0,6570 Kohlensäure und 0,1355 Wasser.

Diesen Resultaten entspricht folgende Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
19 Aeq.	Kohlenstoff	1452,3	78,87	78,97	79,05	79,15	79,35
9 „	Wasserstoff	112,3	6,24	6,40	6,31	6,55	6,57
1 „	Stickstoff	177,0	9,61	9,61	9,61	9,61	9,61
1 „	Sauerstoff	100,0	5,28	5,02	5,03	4,69	4,47
		1841,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es ist schwierig, beim Trocknen genau den Punkt zu treffen, wo alles Wasser vollkommen entfernt ist; auch kann kaum bei der Darstellung des Chinolins die Bildung einer Spur von Kohlenwasserstoff, wegen des steten Abdestillirens der geringen Menge Wassers, ganz vermieden werden, welche Umstände obige kleine Differenzen der Analyse und Abweichungen von dem berechneten Resultate hinreichend erklären.

Wasserfreies Chinolin.

Um das Chinolin absolut wasserfrei zu erhalten, mufs man es längere Zeit über geschmolzenem Kalihydrat oder Chlorcalcium in einer kleinen Retorte stehen lassen und später abdestiiliren.

Im wasserfreien Zustand besitzt es einen noch intensiveren Geschmack und Geruch, ist bei sorgfältiger Destillation zwar wasserhell, bekommt jedoch später leicht einen gelben Stich und ist dickflüssiger und schwerer. — Bei + 15° C. hat es als Mittel von zwei gut übereinstimmenden Wägungen 1,084 specifisches Gewicht.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben

I. 0,2045 Grm.: 0,6205 Kohlensäure und 0,1100 Wasser.

II. 0,2730 Grm.: 0,8285 Kohlensäure und 0,1445 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden I.	gefunden II.
19	Aeq. Kohlenstoff	1452,3 —	84,00 —	83,86 —	83,90
8	" Wasserstoff	99,8 —	5,76 —	6,11 —	5,88
1	" Stickstoff	177,0 —	10,24 —	10,03 —	10,22
		1729,1 —	100,00 —	100,00 —	100,00

Aus diesen hier angeführten Zahlen geht also auf das Deutlichste hervor, dafs die beiden ersten Verbindungen nur Hydrate der dritten, des wasserfreien Chinolins, sind. In jeder ist die Verbindung C_{19} H_8 N enthalten und zwar einmal mit 3, das andere Mal mit 1 Atom Wasser verbunden, so dafs sich ihre Zusammensetzungen in folgenden drei Formeln zusammenfassen lassen:

Wasserfreies Chinolin $= C_{19} H_8 N$
erstes Hydrat $= C_{19} H_8 N + HO$
zweites Hydrat $= C_{19} H_8 N + 3HO$

Gerhardt hat zwar auch die Ausscheidung des Wassers beim Erhitzen des Chinolins beobachtet, diese jedoch einer gänzlichen Zersetzung des Chinolins zugeschrieben, welches aber, wie schon aus obigen Zahlen hervorgeht, durchaus nicht der Fall ist. Ausserdem widerspricht dieser Zersetzung die Bildung des Chinolins bei hoher Temperatur, wie auch die schwere Zersetzbarkeit desselben in fast weifsglühenden Röhren. Dann geht das wasserfreie Chinolin eben so leicht durch Mischen mit kaltem Wasser in die wasserhaltige Verbindung über, wie letztere durch Erhitzen in erstere; und endlich geben beide, wie weiter unten gezeigt wird, durchaus gleiche Salze und Doppelsalze.

Dieser Wassergehalt ist es auch, welcher Gerhardt's frühere Formel erklärt. Gerhardt scheint nämlich damals ein Hydrat, später aber das wasserfreie Chinolin analysirt zu haben; in welchem Falle er zuerst weniger Kohlenstoff, mehr Wasserstoff und dann auch noch Sauerstoff finden mufste.

Salzsaures Chinolin.

Leitet man über wasserhaltiges oder wasserfreies Chinolin trocknes, salzsaures Gas, so wird dieses heftig verschluckt, wobei das Chinolin sich bedeutend erwärmt. Kühlt man es aber künstlich ab, so erstarrt bald die ganze Masse zu einem weifsen, krystallinischen Salz, welches jedoch noch mehr Salzsäure absorbirt, sich etwas röthet und flüssig wird; abgekühlt krystallisirt diese Verbindung in strahlenförmigen Krystallen, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und leicht zerfliefsen.

Das Chinolin scheint also mit der Salzsäure zwei Verbindungen, etwa eine neutrale und eine saure, zu bilden, wenigstens reagirt die letztere stark sauer. Beide Verbindungen sind schon bei der gewöhnlichen Temperatur ziemlich flüchtig, so dafs das darüberströmende Salzsäuregas stets einen kleinen Theil mit fortführt, wefshalb diese Verbindung zur Bestimmung des Atomgewichts unbequem ist.

Chinolinplatinchlorid.

Setzt man zur wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung eine ebenfalls verdünnte Lösung von Platinchlorid hinzu, so erhält man einen dicken, goldgelben, krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, in kochendem dagegen leicht löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das so gebildete Chinolinplatinchlorid in schönen, büschelförmig gruppirten, prismatischen Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren entfernt man leicht jede Spur Platinsalmiak, indem dieser sich zuerst ausscheidet und niemals fehlt, wenn man rohes Chinolin, wie es die erste Darstellung liefert, zur Bereitung des Platinsalzes anwandte.

Beim Glühen dieses Doppelsalzes hinterliefsen von dem nicht umkrystallisirten Niederschlag :

I. 0,0655 Grm. 0,0183 Platin = 28,17 pC.

II. 0,0772 „ 0,0217 „ = 28,11 „

Nachdem dieser Niederschlag in gröfserer Menge durch Zersetzung der krystallisirten, salzsauren Verbindung *) neu dargestellt, einmal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet war, gaben :

III. 0,8500 Grm. 0,2400 Platin = 28,23 pC.

IV. 0,6810 „ 0,1930 „ = 28,34 „.

Als dieses Salz der beiden letzten Analysen noch zweimal umkrystallisirt war, gaben :

V. 0,2013 Grm. 0,0580 Platin = 28,81 pC.

Als Mittel aus den drei letzten Analysen berechnen sich für das Chinolinplatinchlorid wie für das wasserfreie Chinolin folgende Atomgewichte :

4333,0 und 1765,7.

Mit chromsaurem Bleioxyd der Elementaranalyse unterworfen, lieferten :

I. 0,3242 Grm. des Chinolinplatinchlorids, 0,3960 Kohlensäure und 0,0790 Wasser.

II. 0,3175 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3890 Kohlensäure und 0,0810 Wasser.

III. 0,2770 Grm. gaben 0,3385 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts, nach der Methode von Varrentrapp und Will, verbrannt, gaben :

I. 0,4355 Grm. Chinolinplatinchlorid, 0,2730 Platinsalmiak = 3,98 pC. Stickstoff.

II. 0,3860 Grm. gaben 0,2560 Platinsalmiak = 4,21 pC. Stickstoff und

III. 0,4375 Grm. 0,2757 Platinsalmiak = 4,00 pC. Stickstoff.

---

*) Die salzsaure Verbindung war aus wasserfreiem, also destillirtem Chinolin dargestellt.

Berechnet man diese sämmtlichen Resultate auf 100 und combinirt die jedesmal entsprechenden der Einfachheit wegen miteinander, so erhält man für die Zusammensetzung dieser Platinverbindung folgende Uebersicht :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
19 Aeq.	Kohlenstoff	1452,3	33,76	33,78	33,89	33,80
9 „	Wasserstoff	112,3	2,61	2,71	2,83	2,68
1 „	Stickstoff	177,0	4,11	3,98	4,21	4,00
3 „	Chlor	1328,0	30,86	31,19	30,73	30,71
1 „	Platin	1233,3	28,66	28,34	28,34	28,81
1 Aeq.	Chinolinplatinchlor. =	4302,9	100,00	100,00	100,00	100,00

Chinolinquecksilberchlorid.

Setzt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung des salzsauren Chinolins eine Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein schön weifser Niederschlag von Chinolinquecksilberchlorid, der sich beim Erwärmen sehr leicht in der übrigen Flüssigkeit auflöst und beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Krystallschuppen ausscheidet. Diese Verbindung zersetzt sich schon bei niedriger Temperatur, indem sie sich anfangs röthet und später schwärzt. Ihre Auflösung schmeckt höchst unangenehm metallisch bitter und besitzt, wie alle übrigen Verbindungen des Chinolins, den charakteristischen Geruch desselben.

Vergleicht man nun die im Vorhergehenden mitgetheilte Zusammensetzung des Chinolins mit der des Chinins und Cinchonins, aus welchen ersteres dargestellt war, so findet man, dafs das Chinin nur die Elemente von 1 At. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasserstoff zu verlieren braucht, um sich in Chinolin umzuwandeln; dagegen bedarf das Cinchonin noch der Gegenwart von 1 At. Wasser, mit dessen Hülfe es dann ebenfalls in

Kohlensäure, Chinolin und freiwerdenden Wasserstoff zerfällt, welcher Vorgang noch deutlicher durch nachfolgende Gleichungen ausgedrückt wird:

Chinin $= C_{20} H_{12} N O_2 \quad = CO_2 + C_{19} H_8 N + H_4$

Cinchonin $= C_{20} H_{12} N O + H O \quad = CO_2 + C_{19} H_8 N + H_5$

während Gerhardt in seiner letzten Abhandlung hierfür folgende mittheilt:

Chinin $= C_{20} H_{12} N O_2 \quad = CO_2 + C_{19} H_{10} N + H_2$

Cinchonin $= C_{20} H_{12} N O + H O \quad = CO_2 + C_{19} H_{10} N + H_3$,

nach welchen also das wasserfreie Chinolin 2 Aeq. Wasserstoff mehr enthält, als aus meinen sämmtlichen Analysen, namentlich aus drei, mit der möglichsten Genauigkeit ausgeführten Verbrennungen des sorgfältig getrockneten Platinsalzes, bei ihrer großen Uebereinstimmung hervorgeht, weshalb ich hoffen muß, im Vorhergehenden die wahre Zusammensetzung des wasserfreien Chinolins aufgestellt zu haben.

Sind auch alle bisher angestellten Versuche, Cinchonin in Chinin umzuwandeln, gescheitert, so macht doch diese gleichartige Zersetzung beider Alkaloide durch Aetzkali, die gleichzeitige Bildung des Chinolins, unterstützt von der großen Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzung, jeden Zweifel über ihren inneren Zusammenhang verschwinden, so daß man zu der eben so theoretisch als technisch wichtigen Hoffnung berechtigt *ist*, es werde wiederholten Oxydationsversuchen doch endlich gelingen, die niedere Oxydationsstufe, das Chinchonins, in die höhere, in Chinin, überzuführen.

Merkwürdiger Fall von Arsenikvergiftung.

Der Verdacht, dafs die zum dritten Mal verheirathet gewesene Wittwe *** zu *** ihre beiden letzten Männer vergiftet habe, gab Veranlassung, dafs die Leichen derselben wieder ausgegraben und der chemischen Untersuchung unterworfen wurden. In beiden wurde auf unzweifelhafte Weise die Gegenwart von Arsenik dargethan. Die gröfste Menge fand sich in der Leiche des zweiten Mannes, obgleich diese bereits seit sieben Jahren begraben war. Es ist diefs also wieder eines von den Beispielen, die beweisen, dafs sich noch nach einer Reihe von Jahren die Gegenwart von Arsenik in einer Leiche darthun läfst, und es verdient darum angeführt zu werden.

Die Aufsuchung und Abscheidung des Arseniks geschah dadurch, dafs die gesammten Weichtheile der Leiche mit Salpeter eingetrocknet und verbrannt wurden, ein Verfahren, welches in Fällen der Art jedenfalls der französischen Verkohlungsmethode mit Schwefelsäure vorzuziehen ist, zumal da bei Anwendung dieser letzteren sehr kleine Mengen von Arsenik dadurch der Auffindung entgehen können, dafs sich die arsenige Säure, wenn in den Leichentheilen Chlorüre (Kochsalz, Salmiak) vorhanden sind, in Form von Arsenikchlorid verflüchtigen kann.

Von besonderer Wichtigkeit, in gerichtlicher Hinsicht, war bei dem nur geringen Arsenikgehalt in der Leiche des letzten Mannes, der erst vor sechs Monaten und erst nach längerer Krankheit gestorben war, der Umstand, dafs dieser Mann mehrere Wochen lang vor seinem Tode Oleum phosphoratum in Form von Emulsion als Arznei innerlich genommen und auf diese Weise im Ganzen 16 Grm. Phosphor verbraucht hatte. Denn als der Phosphorvorrath in der Apotheke, von dem jene Arznei

gemacht war, untersucht wurde, zeigte es sich, dafs er arsenikhaltig war und nicht weniger als ½ pC. Arsenik enthielt.

Abgesehen von dem gerichtlichen Gesichtspunkt, den dieser Fall darbietet, mufs derselbe auch daran erinnern, woran man bis jetzt noch nicht gedacht zu haben scheint, dafs der zur Bereitung des Oleum phosphoratum und des Aether phosporatum anzuwendende Phosphor vorher auf einen Arsenikgehalt geprüft werde. Vielleicht läfst sich ein solcher am einfachsten durch Schmelzen und starkes Schütteln des geschmolzenen Phosphors mit einem Gemische von chromsaurem Kali und Schwefelsäure entfernen (Vergl. diese Annalen Bd. XLV S. 249). Indessen wäre noch zu untersuchen, ob das Arsenik bei der Bereitung seiner Präparate wirklich mit aufgelöst wird.

W.

Notiz über das Vorkommen der Chinasäure im Tannensplint.

Bei einer Untersuchung des Tannensplints, die Berzelius vor ungefähr 25 Jahren anstellte, fand er eine Säure darin, die ihm mit der Chinasäure identisch zu seyn schien, die er aber nur unvollständig untersuchte. Die genauere Kenntnifs, die man neuerlich von der Chinasäure aus der Chinarinde erlangt hat, machte ihm selbst diese Identität sehr zweifelhaft und er veranlafste mich, bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Chinon, über diese Frage einige Versüche anstellen zu lassen. Diefs ist bereits vor einigen Jahren geschehen, und es hat sich ergeben, dafs die Säure des Tannensplintes *nicht* Chinasäure ist.

Weder aus dem mit Wasser, noch aus dem mit Säure oder Alkali bereiteten Extract liefs sich die geringste Spur Chinon hervorbringen, dessen Bildung doch gewifs die empfindlichste Reaction auf Chinasäure ausmacht. *W.*

Wer hat die Eisensäure zuerst gesehen?

Nach Poggendorff's Annalen, Bd. LXII. S. 288 offenbar Eckeberg, denn er sagt in seiner Abhandlung: »Nähere Bestimmung einiger Eigenschaften der Yttererde etc. *(Kongl. Vetensk. Handl.* 1802. S. 68. — Scherer's Journ. Bd. IX. S. 607),« »dafs er, als er den Gadolinit mit kaustischem Kali geschmolzen hatte, *eine alkalische Auflösung von dunkelrother Porlakfarbe bekam*, die ziegelrothen Eisenkalk absetzte.« Und in einer Anmerkung fügt er hinzu: »Die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunstein, denn ich habe gefunden, dafs schon das Eisen allein bei seiner Auflösung in kaustischer Lauge die schönste Purpurfarbe geben kann, wenn nämlich das Rösten vorhergegangen ist.« Früher indessen kannte die Eisensäure bereits G. E. Stahl; er wufste, dafs wenn man Eisen mit Salpeter verkalkt und die Masse in Wasser giebt, das vom Salpeter übrig bleibende kaustische Alkali einen Theil des Eisens mit Amethyst- oder Purpurfarbe aufgelöst hält. Als zweite Vorschrift gab er dazu an, sehr verdünnte Auflösungen von Eisen in Salpetersäure nach und nach kleinen Portionen in sehr starke Kalilauge zu giefsen, wo sich beim Umschütteln das Eisen mit blutrother Farbe auflöste. Vergl. Kopp, Geschichte der Chem. Bd. I. S. 192. (Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 448.)

Quecksilber-Transport.

Eine neue Methode, Quecksilber zu transportiren, ist jetzt bei der Einfuhr des Quecksilbers aus China gebräuchlich, von woher bekanntlich jetzt eine grofse Menge dieses Metalles nach England geht. Es wird in ausgehöhlte Bambusstäbe von einem Fufs Länge und drei Zoll Dicke eingefüllt, die unten und oben mit Harz verschlossen werden. Diese Art des Transportes ist bequem und bei weitem nicht so kostbar als die gewöhnlichen eisernen Flaschen. Statt dieser werden jedoch sehr oft doppelte Beutel von sämischem Leder angewandt, in denen 50 — 60 Pfund enthalten sind. (*Athen. No.* 860.)

Ausgegeben am 30. November 1844.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LII. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1844 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Ueber Spannkraft der Dämpfe.

Es ist früher berichtet worden *), dafs zwei Physiker, beide ausgezeichnet durch ihre Kunst und Beharrlichkeit auf dem Felde physikalischer Forschungen, sich gleichzeitig damit beschäftigten, die Ausdehnungsgesetze der Gase zu studiren und das Luftthermometer mit dem Quecksilberthermometer zu vergleichen. Wenn auch in Beziehung des letzteren Gegenstandes die Resultate noch abweichen, so wurde dagegen die erste Frage von beiden Physikern übereinstimmend in einer Weise beantwortet, welche annehmen läfst, dafs die wahren Ausdehnungscoëfficienten der Luft, und mehrer anderen permanenten und coërciblen Gase, so wie

*) Diese Annal. Bd. XLIV.

das Gesetz, welchem die Aenderung dieser Coëfficienten mit Zunahme des Drucks unterliegt, nunmehr bekannt sind.

Es liegen gegenwärtig zwei Arbeiten derselben Physiker vor, welche sie gleichzeitig, aber durchaus getrennt von einander, über die Spannkraft der Dämpfe ausgeführt haben. Trotz der vielfachen Versuche, die schon gemacht waren, diese Gröfsen zu messen, unter welchen besonders die Bestimmungen von Dalton, Dulong und Arago, sowie einzelne Messungen von Gay-Lussac und August, und endlich die für die gewöhnlichen atmosphärischen Temperaturen von Kämtz und die für höhere Temperaturen von Artzberger sich Anerkennung erwarben, blieb die genaue Messung der Spannkräfte doch noch ein zu lösendes Problem, indem die Resultate der genannten Gelehrten selbst für die gewöhnlichen atmosphärischen Temperaturen noch allzugrofse Abweichungen darboten.

Den Bemühungen von Magnus und Regnault verdankt man es, dafs auch dieses physikalische Problem, wenigstens was die Spannkräfte für Temperaturen zwischen 0° und 100° C betrifft, als vollständig gelöst betrachtet werden kann, indem die Abweichungen, welche die nach den mannigfaltigsten Methoden gemessenen Spannkräfte nun noch darbieten, selbst für die niederen Temperaturen von 0° — 10° sich nicht bis zu 2 pC. ihres Werthes erheben, also klein genug sind, um sowohl bei jeder Anwendung, als bei der Erforschung des wahren physikalischen Zusammenhanges zwischen Spannkraft und Temperatur gänzlich übersehen werden zu können.

Es giebt zwei wesentlich verschiedene Methoden, die Spannkraft der Dämpfe zu bestimmen,

1) man beobachtet die Temperatur, bei welcher Wasser unter verschiedenem atmosphärischem Drucke siedet. Man wartet entweder verschiedene Barometerstände ab, oder begiebt sich in verschiedene Höhen über der Meeresfläche, oder wenn man sich zwischen weiteren Grenzen bewegen will, man läfst Wasser in

einem mit Hülfe der Luftpumpe verdünnten oder verdichteten Luftraume sieden;

2) man setzt Wasser im vollständigen Vacuum nach und nach verschiedenen Temperaturen aus und mifst den Druck der Dämpfe durch die Höhe einer Quecksilbersäule, welche von ihm getragen wird. Die Schwierigkeit bei dieser im Ganzen gebräuchlicheren Methode besteht hauptsächlich darin, *die Dämpfe einige Zeit auf einer constanten Temperatur zu erhalten.* Jedesmal aber handelt es sich um die genaue Messung dieser Temperatur, die bei niederen Spannkräften auf 0,1° C mufs verbürgt werden können, während in höheren Temperaturen der Gang jedes Thermometerindividuums besonders studirt werden mufs, wenn seine Angaben einigermafsen zuverlässig seyn sollen.

Magnus wandte zur Herstellung constanter Temperaturen denselben Apparat an, dessen er sich zur Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers in höheren Temperaturen bedient hatte. Derselbe besteht aus einem Kasten von Eisenblech, umgeben von drei andern Kasten derselben Art, so dafs immer ein Kasten vom andern durch eine Luftschicht von 5/8 Zoll Stärke vollkommen getrennt ist, bis auf eine ganz schwache metallische Verbindung am oberen Theile. Der äufserste Kasten wird durch zwei Argand'sche Spirituslampen erwärmt. Zur Messung der Temperatur wandte Magnus ein Luftthermometer an. Der ziemlich weite Luftbehälter desselben war hufeisenförmig gebogen und umschlofs den Raum, worin die Dämpfe erzeugt wurden, fast ganz, so dafs man sicher seyn konnte, die Temperatur desselben genau zu erhalten. Die Temperatur wurde nicht durch Ausdehnung der Luft, sondern durch die erhöhte Spannung derselben, also manometrisch bestimmt, indem dazu ein ganz ähnlicher Apparat angewendet wurde, wie bei Bestimmung der Ausdehnung der Gase. Der Apparat, worin die Dämpfe erzeugt wurden, besteht aus einer kurzen weiten Uförmig gebogenen Röhre, an deren verschlossenem Ende zur Ver-

größerung des Raumes eine Kugel angeblasen war; am andern Ende war eine engere Glasröhre angesetzt, die aus dem zur Erwärmung dienenden Kasten hervorragt; der Verschluſs in den verschiedenen Wänden, da wo die Röhre des Luftthermometers und die des Dampfreservoirs durchgingen, war mit Kork hergestellt. Der kurze geschlossene Schenkel des für Erzeugung des Dampfes bestimmten Behälters wurde mit Quecksilber gefüllt und dieses gut ausgekocht, dann ward etwas Wasser, welches vorher ³/₄ Stunden lang heftig gekocht hatte, über das Quecksilber gebracht und das vorn zurückgebliebene Wasser entfernt. Der aus dem Kasten hervorragende Theil der Röhre ward nach Einschaltung eines Chlorcalciumrohres mit einer manometrischen Vorrichtung, andrerseits aber mit einer Luftpumpe verbunden. Die manometrische Vorrichtung bestand in einer Uförmig gebogenen Röhre, deren Schenkel die Höhe eines Barometers hatten und so weit waren, daſs die Capillarität ohne Einfluſs war. Die Röhre war zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, der eine Schenkel mit dem Dampfbehälter in Verbindung, der andere offen. Dieser Manometer sammt einem gewöhnlichen Heberbarometer und Thermometer befanden sich in einem Glaskasten, der mit Wasser gefüllt wurde, um das Ganze auf constanter Temperatur zu erhalten. Auſserdem reichten zwei Quecksilberthermometer, deren Gefäſse im inneren Blechkasten angebracht waren, mit ihren Röhren so weit heraus, daſs sie als erste Anzeiger für das Eintreten einer constanten Temperatur benutzt werden konnten. Die Versuche gingen in folgender Weise von Statten:

War eine constante Temperatur eingetreten, so wurde die Luft langsam verdünnt, das über dem Quecksilber befindliche Wasser verdampfte, sobald die Verdünnung weit genug vorgeschritten war, und es wurde damit eingehalten, sobald das Quecksilber in beiden Schenkeln des Dampfbehälters gleich hoch stand. Hatte man noch abgewartet bis das Niveau dieses Quecksilbers sich ganz festgestellt hatte, so wurde der kleine noch

stattfindende Niveauunterschied mittelst eines fest aufgestellten Kathetometers mit gutem Fernrohr gemessen. Um diese Beobachtung machen zu können, waren sämmtliche Blechkasten in der Höhe, in welcher sich das Niveau einstellte, durchbrochen und mit Spiegelscheiben verschlossen. Mit demselben Kathetometer ward dann noch die Höhe des Manometers und des dazu gehörigen Barometers und Thermometers abgelesen, die in gleicher Entfernung vom Kathetometer standen, und endlich noch nach Vorschlagung eines zweiten Objectivglases das näher stehende Luftthermometer beobachtet.

Die Spannkraft des Dampfes ist nun gleich dem Unterschied der Quecksilberhöhen im Barometer und in der Manometerröhre auf 0° C reducirt und vermindert nun die kleine Quecksilbersäule im Dampfbehälter und um den Druck der kleinen noch übrigen Wassersäule. Die Temperatur wurde nach der Formel

$$D = \frac{\frac{H' + h' - e}{H + h - e} - 1}{\alpha - \delta \frac{H' + h' - e}{H + h - e}}$$

berechnet, worin H′ die im Luftthermometer gemessene Quecksilberhöhe, h′ die zu derselben Zeit stattfindende Barometerhöhe, e die Correction wegen der Capillarität, sämmtliche Höhen reducirt auf 0° C., H, h, e die entsprechenden Gröfsen für die Temperatur 0 der eingeschlossenen Luft, α die absolute Ausdehnung der Luft für 1° C, δ die Ausdehnung des Glases bedeutet.

Um eine an die Versuche sich anschliefsende Interpolationsformel zu erhalten, wählte Magnus die von Roche, später von August und Strehlke vorgeschlagene Form, dieselbe, zu welcher auch die theoretischen Betrachtungen von Wrede geführt haben, nämlich

$$e = a\, b^{\frac{t}{\gamma + t}}$$

worin e die Spannkraft in Millimetern, t die Temperatur in Gra-

den der hunderttheiligen Scale und a, b, γ drei zu bestimmende Constanten sind. Für t = o hat man e = a = 4,525, für t = 100°, e = 760mm = 4,525 b. $\frac{100}{\gamma + 100}$. Diese Gleichung giebt eine Relation zwischen b und γ, und man hat daher nur noch eine dieser Gröfsen zu finden. Magnus legte die folgenden zehn Beobachtungen zu Grund :

t = 0°,00 e = 4mm,525 t = 23°,85 e = 22mm,24 t = 54°,74; e = 114mm,65
t = 11,34 e = 9,43 t = 44,90 e = 71,20 t = 74,83; e = 284,97
t = 11,98 e = 9,88 t = 45,70 e = 73,74 t = 82,25; e = 387,15

t = 90°,80; e = 542mm,54; t = 91°,81; e = 563mm,50.

Die Constanten, nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, ergaben sich hieraus :

$$\gamma = 234{,}69, \text{ also } \log b = 7{,}4475,$$

die Formel wird demnach :

$$e = 4{,}525^{mm}.\ 10^{\frac{7{,}4475\ t}{234{,}69 + t}}$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe, welche am Ende dieses Aufsatzes mit den Regnault'schen Resultaten zusammengestellt sind, geben zwar noch ziemlich merkliche Abweichungen von den Originalbeobachtungen, zwischen 8 und 12°, selbst bis zu 6 pC. des ganzen Werthes, aber die Uebereinstimmung der Resultate von Magnus mit denen des französischen Physikers, der mit ganz anderen Apparaten arbeitete, ist viel gröfser, und es beweist diefs, dafs keine constante Fehlerquelle influirt hat. — Das Verfahren von Magnus gestattet übrigens auch die Messung von Spannkräften, die den atmosphärischen Druck übersteigen, indem man dann nur die Luft mit Compressionspumpe zu verdichten hat, was freilich auch einige Abänderung in der Construction des ganzen Apparates zur Folge hat, damit derselbe den stärkern innern Druck erträgt. Wirklich hat Magnus

seine Messungen bis zu 118°, also beinahe zu 2 Atmosphären ausgedehnt.

Magnus hat bei Gelegenheit der oben erzählten Versuche noch eine weitere interessante Bemerkung gemacht. Er beobachtete, dafs das Wasser in dem zur Dampfbildung bestimmten Behälter stets erst dann in Dampfform überging, wenn der Druck einige Zoll niedriger geworden war, als der Spannkraft der gleich darauf entstehenden Dämpfe entsprach. Magnus macht darauf aufmerksam, dafs dieser Ueberschufs von Kraft offenbar dazu verwendet werde, die Cohäsion der Flüssigkeit zu überwinden. Es folgt hieraus, dafs das Flüssigkeitstheilchen, welches kochen soll, stets eine höhere Temperatur annehmen mufs, als die der gebildeten Dämpfe. Bei der Verdunstung freilich, welche an der Oberfläche der Flüssigkeit vor sich geht, kann diese Temperaturerhöhung nicht merklich seyn. Dagegen mufs die Temperatur bedeutend höher seyn, wenn eine Salzlösung zum Sieden kommen soll, weil hier die Cohäsion zwischen Wasser und Salz gröfser ist, als zwischen den Theilen des Wassers unter sich. Setzt man Wasserdämpfe in der barometrischen Leere einer Temperatur von 100° aus, so halten sie dem atmosphärischen Druck das Gleichgewicht. Ihre Spannkraft mindert sich aber sogleich, so wie man etwas Kochsalzlösung zutreten läfst, was beweist, dafs die Dämpfe von dem Salze stärker angezogen und zum Theil verdichtet werden. Läfst man Wasserdämpfe von 100° Temperatur in eine Kochsalzlösung streichen, so erwärmt sich diese zu 107°; diese Temperatur sinkt aber wieder, wenn die Lösung sich allmälig verdünnt.

Der Einflufs der Gefäfswand auf den Siedepunkt läfst sich so darstellen: Gesetzt, der natürliche Kochpunkt des Wassers sey 105°, während die sich hierbei bildenden Dämpfe eine Temperatur von 100° haben, so wird das Wasser in einem Gefäfse, an dessen Wände es gar keine Adhäsion hat, z. B. einem Glasgefäfs mit fetten Wänden, bei einer Temperatur zwischen 100° und

105° zu sieden anfangen, indem an den Wänden sich der Dampf so leicht bildet, wie an der freien Oberfläche. Reinigt man die Glaswände mit kochender Schwefel- oder Salpetersäure, wo dann die Adhäsion des Wassers so stark wird wie seine Cohäsion, so stellt sich der natürliche Kochpunkt von 105° wieder her. Wäre endlich die Adhäsion der Gefäfswand noch stärker, als die Cohäsion der Flüssigkeit, so würde diefs doch begreiflicher Weise den natürlichen Kochpunkt nicht erhöhen können.

Regnault gedenkt sich mit der Bestimmung aller der Gröfsen zu beschäftigen, auf welche die Berechnung des theoretischen Effectes der Dampfmaschinen sich gründet. Diese Gröfsen sind:

1) Die Spannkräfte des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen.

2) Die Wärmemenge, welche aus 1 Pfd. Wasserdampf, gesättigt bei verschiedenen Temperaturen, frei wird, wenn der Dampf in Wasser von 0° verwandelt wird.

3) Die specifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

4) Die Dichte des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen.

Bis jetzt hat Regnault nur die Resultate seiner Arbeit über die Spannkräfte mitgetheilt. Er hielt es zur vollständigen Sicherung derselben für nöthig, die Bestimmungen nicht nur nach eigenen möglichst vorzüglichen Methoden, sondern auch nach bereits bekannten Methoden anderer Physiker vorzunehmen, die, wie oben angeführt, selbst für die gewöhnlichen atmosphärischen Temperaturen so abweichende Resultate geliefert hatten, — um entweder zu zeigen, dafs bei richtiger Ausführung derselben alle Methoden einerlei Resultat liefern, oder um die unvermeidlichen Fehlerquellen durch directe Versuche auf's Deutlichste aufzuweisen. Es kam ihm dabei zu Statten, dafs der Minister der öffentlichen Arbeiten auf den Antrag der Centralkommission für

Dampfmaschinen, die nöthigen Geldmittel zur Construction aller erforderlichen Apparate zur Disposition stellte.

Die Methode von Dalton besteht bekanntlich darin, dafs zwei Barometer, die unten in denselben Quecksilberbehälter tauchen, von einer weiteren Glasröhre umgeben werden, welche ihrerseits mit Wasser gefüllt wird, das zu jeder beliebigen Temperatur zwischen 0° und 100° erhitzt werden kann. Hat man nun in die Leere des einen Barometers vorher etwas luftfreies Wasser gebracht, so wird in diesem das Quecksilber um die Spannkraft des Dampfes tiefer stehen, als im trockenen Barometer, wenn man noch eine kleine Correction wegen des Gewichtes der kleinen, im befeuchteten Barometer befindlichen Wassersäule angebracht hat.

Regnault wandte diese Methode mit der Vorsicht an, dafs das Wasser in der äufseren Umhüllung durch senkrechte Bewegung eines mit horizontalen Plättchen versehenen Stabes in steter Mischung und dadurch in seiner ganzen Masse in möglichst gleichförmiger Temperatur erhalten wurde. Er überzeugte sich durch directe Versuche, dafs das in die barometrische Leere gebrachte Wasser wirklich luftfrei war. Der Höhenunterschied der beiden Barometer wurde mit dem Kathetometer gemessen. Da eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuche ergaben, dafs die Refraction der Strahlen durch die Wände der Glashülle bedeutende Fehler in der Ablesung mit dem Kathetometer herbeiführte, so wurde die Glasröhre durch eine Blechröhre ersetzt, die nur vorn ein Fenster aus ebenem Spiegelglas trug, welches nun keinen weiteren schädlichen Einflufs durch Refraction ausübte. Man erhitzte den ganzen Apparat bis in die Nähe der Temperatur, bei welcher man beobachten wollte, nahm dann die meisten Kohlen weg und wartete bis das Thermometer, welches in der Höhe der barometrischen Kammern angebracht war, aufhörte zu steigen, und beobachtete in diesem Moment die Spannkraft. Diese Methode gab mit andern Verfahrungsarten gut

übereinstimmende Resultate, wenn die Temperaturen nicht viel von der der Umgebung abwichen, wie z. B. zwischen 10° und 30°. Dafs im entgegengesetzten Fall die Resultate schwankend werden, hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dafs es äufserst schwierig ist, allen Horizontalschichten der Wassersäule eine gleichmäfsige Temperatur zu geben.

Um diese Schwierigkeit einigermafsen zu umgehen, liefs Regnault in einer zweiten Versuchsreihe nur die oberen Theile der angewandten Barometer in einen cylindrischen Kasten von Eisenblech von $^{5}/_{4}$ Fufs Durchmesser gehen, der gleichfalls mit Wasser gefüllt wurde. Vorn hatte derselbe ein Fenster aus ebenem Spiegelglas, welches mittelst untergelegter Kautschoukstreifen zum luftdichten Schlufs gebracht wurde; der Fehler wegen der Refraction der Lichtstrahlen war hierbei Null, wenn die Barometer genau vertical und parallel mit der Glasscheibe aufgestellt waren. Sowohl wenn man bei der Temperatur der Umgebung, als wenn man bei höherer Temperatur beobachtete, welche letztere durch eine in schicklicher Entfernung angebrachte Spirituslampe hergestellt wurde, erhielt man das Wasser in beständiger Bewegung, die nur momentan, während des Ablesens mittelst des Kathetometers, unterbrochen wurde. Die Temperatur wurde an einem in den Blechkasten tauchenden Quecksilberthermometer zur Vermeidung der Parallaxe mit einem Fernrohr abgelesen. Man konnte sich überzeugen, dafs der geringste Temperaturunterschied sogleich auch durch eine Veränderung des Niveauunterschieds der beiden Barometer angezeigt wurde.

Um jeden Zweifel darüber zu beseitigen, ob die Quecksilbersäulen aufserhalb des Kastens in beiden Barometern sich in ganz gleichen Temperaturzuständen befänden, wurden directe Versuche mit oben offenen, unten verschlossenen Röhren angestellt, die an die Stelle der Barometerröhren gesetzt und so weit mit Quecksilber gefüllt wurden, als die Niveaux in den Baro-

metern während der Versuche gestanden hatten. Es zeigte sich nun, dafs der Unterschied des Quecksilberstandes in beiden Röhren bei verschiedenen Temperaturen stets dieselbe Gröfse blieb, wenn man jedesmal auf 0° reducirte. Auch der Einflufs, den die im benetzten Barometer befindliche Wassersäule durch Capillarität üben konnte, wurde durch Versuche zu 0,12mm. bestimmt.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate reichen von 4° — 58° C. und weichen zwischen 4° und 40° von den berechneten Werthen, welche man als den Ausdruck des Gesammtresultates aller Versuche betrachten kann, nirgends um mehr als 0,05mm. ab. — Steigt aber die Temperatur über 50°, so wird es, so viel man auch das Wasser bewegen mag, schwierig, demselben in allen Schichten einerlei Wärmegrad zu ertheilen.

Ein anderes Verfahren Regnault's besteht darin, dafs die Kammer des einen Barometers mit einem Glasballon von 500 Cubikcentimeter Gehalt und durch einen zweiten Arm mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt wurde. Der Glasballon wurde in das oben erwähnte Blechgefäfs gesetzt und enthielt seinerseits eine Glaskugel von dünnem Glas, die mit gut ausgekochtem Wasser gefüllt war. Ballon und Barometer wurden gleichzeitig bis auf 1mm. Druck ausgepumpt, alsdann liefs man durch ein eingeschaltetes Rohr, welches mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein enthielt, trockne Luft zu und wiederholte diese Operation so oft, dafs man der vollkommnen Austrocknung des Ballons gewifs seyn konnte. Nachdem man den Ballon mit schmelzendem Eise umgeben hatte, wurde die Spannung der trocknen Luft bei 0° mit dem Kathetometer gemessen, hierauf das Eis weggenommen, durch Erhitzen des Ballons die kleine Wasser enthaltende Glaskugel gesprengt. Umgab man den Ballon nun auf's Neue mit schmelzendem Eise, so ergab sich die Spannkraft der Dämpfe bei 0°. Erhitzte man dagegen, wie früher, den mit Wasser gefüllten Blechcylinder, so

erhielt man die Spannkräfte bei höheren Temperaturen. Die auf diese Weise zwischen 0° und 50° erhaltenen Resultate zeigen nur höchst geringe Abweichung von den berechneten Werthen.

Um die Spannkräfte bei Temperaturen unter 0° zu messen, wurde der vorige Apparat angewendet, mit der Abänderung, dafs der das Wasser enthaltende Ballon anstatt in den Blechkasten in eine Glasglocke gesetzt wurde, worin er zuerst mit schmelzendem Eise umgeben wurde, um die Spannkraft bei 0° zu finden. Hierauf wird das Eis durch eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium ersetzt, deren Temperatur durch zugesetzte Eisstücke nach und nach erniedrigt wird. Erhält man auch auf diese Weise keine ganz constanten Temperaturen, so schwanken sie doch nur zwischen sehr engen Grenzen. Um die gröfsten Kältegrade zu erhalten, mischt man lagenweise krystallisirtes Chlorcalcium mit Schnee, bewegt die Mischung während ihres Schmelzens und beobachtet im Augenblick, wo das Minimum der Temperatur eintritt, welches man durch Zufügung kleiner Schneeportionen einige Zeit constant erhält. — Diese von 0° bis — 32° erhaltenen Spannkräfte weichen höchstens um 0,15mm. von den berechneten ab, was freilich bei den niederen Temperaturen schon bis zu 5 pC. des ganzen Werthes ausmacht.

Als ein bemerkenswerthes Resultat ist noch anzuführen, dafs der Apparat in seiner letztern Form, wo also die beiden barometrischen Kammern stets die Temperatur der umgebenden Luft haben, auch noch anwendbar ist, die Spannkräfte bei Temperaturen über 0° bis zu 10—15° über die Temperatur der Umgebung mit Sicherheit zu messen, indem dann erst die Destillation des Wassers hinderlich wird.

Die ganze Versuchsreihe, bei welcher der Ballon angewendet wurde, wiederholte Regnault, nachdem er den Ballon während des Austrocknens auf einer Temperatur von 300—400° erhalten hatte. Erst nachdem die Spannkraft der zurück-

gebliebenen trocknen Luft bei 0° gemessen war, wurde der das Wasser enthaltende kleine Glasballon, der dieses Mal in einem seitlich angebrachten Rohre sich befand, gesprengt und übrigens verfahren wie vorher. Die Abweichung der so erhaltenen Werthe von den früheren, war höchst unbedeutend und lag innerhalb der Fehlergrenzen überhaupt.

Derselbe Apparat läfst sich auch benutzen, um die Spannkraft des Dampfes in der vollkommnen Leere zu messen, wenn man eine kleine Menge Wasser in den Ballon giefst und mit dem Auspumpen so lange fortfährt, bis die sich beständig entwickelnden und im Bimssteinrohr sich verdichtenden Wasserdämpfe alle Luft aus dem Apparat verdrängt haben.

Zur Sicherstellung seiner Resultate gegen jeden Zweifel glaubte Regnault noch die Expansivkraft der Quecksilberdämpfe zwischen 0° und 100° bestimmen zu müssen, um deren Einflufs bei allen vorhergehenden Versuchen in Anschlag zu bringen. Zwei Versuchsreihen ergaben :

0,00°	0,000mm.	0,00°	0,000mm.
23,57	0,068	25,39	0,034
38,01	0,098	49,15	0,087
100,60	0,555	72,74	0,183
		100,11	0,407

Obgleich diese Ergebnisse unter sich beträchtlich abweichen, so stimmen sie doch dahin überein, dafs die Spannkraft der Quecksilberdämpfe unter 50° C. so unbedeutend ist, dafs sie bei den Versuchen über Spannkraft der Dämpfe aufser Acht gelassen werden kann.

Regnault hat auch einen sehr sinnreichen Apparat beschrieben, mittelst dessen er die Spannkräfte sehr flüchtiger Substanzen zwischen ziemlich weiten Temperaturgrenzen mafs. Da indefs Regnault die Resultate erst später mitzutheilen gedenkt, so wollen wir die Erörterung dieses Gegenstandes bis dahin verschieben.

Alle vorher beschriebenen Methoden sind bei Temperaturen über 60° unzuverlässig wegen verschiedener Erwärmung der Schichten, für Temperaturen über 100° sind sie überhaupt nicht mehr anwendbar.

Regnault wandte daher für höhere Temperaturen die zweite Methode der Messung an, wobei man Wasser unter verschiedenem Drucke sieden läfst und seine Temperatur, so wie die Wärme der Dämpfe während des Siedens mifst. Es diente ihm hierzu eine Vorrichtung, ähnlich der, welche Dulong und Arago in ihrer berühmten Arbeit über Spannkraft der Dämpfe gebraucht hatten. — Indessen konnte bei den Versuchen dieser Physiker das Wasser nicht wirklich in's Sieden kommen, weil der Druck der gebildeten Dämpfe diefs selbst verhinderte. Die Dämpfe erreichten für eine gewisse gegebene Hitze nur ein Maximum der Spannkraft, bei dessen Eintreten Spannkraft und Wärmegrad möglichst rasch beobachtet wurden. Regnault hält es für möglich, dafs die Thermometer bei diesem Verfahren etwas in Rückstand bleiben. Er ändert es defshalb dahin ab, dafs der Dampfkessel durch ein längeres Rohr mit einem gröfsern Luftbehälter in Verbindung gesetzt wird, welcher einerseits mit einem Druckmesser, andererseits mit einer Verdünnungs- oder Verdichtungsluftpumpe communicirt. Man erzeugt hier nach und nach jeden beliebigen Atmosphärendruck, den der Druckmesser angiebt, bringt das Wasser im Kessel unter diesem Druck zum Sieden. Die sich bildenden Dämpfe aber werden, ehe sie in den Luftbehälter gelangen, durch ein Kühlrohr verdichtet und in den Kessel zurückgeführt, während der grofse Glasballon, welcher als Luftbehälter dient, in einem Blechkasten mit Wasser von der Temperatur der Atmosphäre umgeben ist. Durch den Deckel des Dampfkessels versenken sich vier eiserne Röhren von 7mm. Durchmesser, zwei reichen in's Wasser, die beiden andern nur in die Dampfregion. Sie werden mit Quecksilber gefüllt und dienen zur Aufnahme von vier gut getheilten Thermometern, die

mit einem Fernrohr abgelesen werden. Die Thermometer für die Versuche mit niederm Drucke gingen von 0°—100° und hatten 6 bis 8 Abtheilungen auf den Grad; so dafs man bis auf $^1/_{60}$ Grad ablesen konnte. Die vier Thermometer für die Versuche mit hohem Druck gingen von 0°—240° und hatten 2—3 Abtheilungen auf den Grad. An jeder Thermometerbeobachtung mufste eine Correction wegen der nicht eingetauchten Theile der Thermometerröhren angebracht werden. Regnault überzeugte sich durch directe, sehr sorgfältig angestellte Versuche, dafs man als die Temperatur der vier nicht eingetauchten Theile die eines Thermometers annehmen durfte, dessen Gefäfs in der mittleren Höhe jener vier Theile angebracht war. Uebrigens zeigten die vier Thermometer bei hohem Druck nur ganz unmerkliche Abweichungen, und auch bei den schwächsten Spannkräften stieg die Differenz nur bis zu 0,7° C.

Man verdünnte die Luft erst bis etwa zu einem Druck von 60mm., indem für noch niedrigere Spannkräfte die Methode weniger gut als die früheren ist, und ging allmälig zu höheren Pressungen über, indem man etwas Luft zuliefs. Man überzeugte sich von der vollständigsten Unveränderlichkeit der Temperatur bei demselben Druck durch mehrere wiederholte Beobachtungen und fand zugleich die gröfste Empfindlichkeit, mit welcher die Thermometer die geringste Veränderung des Druckes anzeigten.

Der Druckmesser ward mit dem Kathetometer abgelesen. Da bei höhern Spannkräften der Unterschied der Quecksilberniveaux den Umfang eines Kathetometers überstieg, so brachte man auf dem Glase eine genaue Theilung in Centimetern an und verglich in demselben Augenblick die beiden Niveaux mit den nächst liegenden Theilstrichen mit Hülfe zweier Kathetometer. Man hatte diese beiden Instrumente auf Gleichheit ihrer Angaben auf das Genaueste dadurch geprüft, dafs man wechselsweise mit dem Fernrohr des einen die Skala des andern ablas, wobei

sich niemals Differenzen über $^1/_{20}$mm. herausstellten, eine Genauigkeit, die nicht zu erreichen gewesen wäre, ohne die vorzüglichen Fernröhre von drei Decim. Brennweite und die Niveaux, die noch einen Ausschlag von einer Secunde gaben. — Die Resultate erstrecken sich über Temperaturen von 43° bis 148° und zeigen durchaus befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen. — Indessen will Regnault die über 100° gemessenen Spannkräfte nicht für definitiv gelten lassen, bis er sich durch Vergleichung seiner Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer ihres Ganges vollständig vergewissert hat.

Auch sind noch nicht sämmtliche Spannkräfte nach einer und derselben Interpolationsformel berechnet. Es mufsten vorerst hierzu drei Formeln dienen, deren eine die Werthe von — 32° bis 0°, die andere von 0° bis 100°, die dritte von 100° bis 148° liefert. — Zwischen 0° und 100° hat Regnault die von Biot angewandte Form des mathematischen Ausdrucks adoptirt, nämlich

$$\log e = a + b \,.\, \alpha_{\prime}^{t} + c \,.\, \beta_{\prime}^{t}$$

worin fünf zu bestimmende Constanten vorkommen. Gesetzt, es seyen für die Temperaturen von 0, 25, 75 und 100 Grad die Logarithmen der Spannkräfte A, B, C, D, E und ferner $\alpha_{\prime}^{25} = \alpha$; $\beta_{\prime}^{25} = \beta$, so hat man die fünf Gleichungen :

(1) $A = a + b + c$

(2) $B = a + b \,.\, \alpha + c \,.\, \beta$

(3) $C = a + b \,.\, \alpha^2 + c \,.\, \beta^2$

(4) $D = a + b \,.\, \alpha^3 + b \,.\, \beta^3$

(5) $E = a + b \,.\, \alpha^4 + c \,.\, \beta^4$

woraus man durch geschickte Combination die beiden Gleichungen

$$\alpha + \beta = \frac{(D-C)\,(A-C) - (E-C)\,(A-B)}{(A-C)\,(C-B) - (A-B)\,(A-C)}$$

$$\text{und } \alpha\beta = \frac{(E-C)\,(C-B) - (A-C)\,(D-C)}{(A-C)\,(C-B) - (A-B)\,(A-C)}$$

hat man α und β hieraus bestimmt, so finden sich $\alpha_{\prime}$ und $\beta_{\prime}$ alsdann a, b und c aus den folgenden Gleichungen :

$$b = \frac{A\beta - (1+\beta)\,B + C}{(\alpha-\beta)\,(\alpha-1)};\; c = \frac{-A\alpha + (1+\alpha)\,B - C}{(\alpha-\beta)\,(\beta-1)};\; a = A-b-c.$$

Für die Temperatur von 0° adoptirt Regnault den Werth $e = 4{,}6^{mm.}$; für die drei andern Temperaturen liefert ein graphisches Verfahren die folgenden Werthe :

$t = 25°$, $e = 23{,}55^{mm.}$; $t = 75°$, $e = 288{,}50^{mm.}$

$t = 50°$, $e = 91{,}98^{mm.}$; $t = 100°$, $e = 760^{mm.}$

Es ergiebt sich hieraus :

$\log \alpha_{,} = 0{,}006865036$; $\log \beta_{,} = \overline{1},9967249$; $\log b = \overline{2},1340339$

$\log c = 0{,}6116485$; $a = + 4{,}7384380$.

Für die Temperaturen unter 0° dient der Ausdruck :

$$e = a + b \;.\; \alpha^x$$

von $x = t - 32°$. Die 3 Constanten werden mit Hülfe der folgenden Werthe bestimmt :

$t = -32°$ $x = 0°$ $e = 0{,}31^{mm.}$

$t = -16°$ $x = 16°$ $e = 1{,}18^{mm.}$

$t = 0°$ $x = 32°$ $e = 4{,}60^{mm.}$

und gefunden :

$\log b = \overline{1},4724984$; $\log \alpha = 0{,}0371566$; $a = + 0{,}0131765$.

Für Temperaturen über 100° hat Regnault den Ausdruck:

$$\log e = a + ba^x$$

angenommen, wo $x = t - 100°$. Zur Berechnung der drei Constanten dienen die Werthe :

$t = 100°$ $x = 0°$ $e = 760{,}0^{mm.}$

$t = 123°$ $x = 23°$ $e = 1621{,}0^{mm.}$

$t = 146°$ $x = 46°$ $e = 3177{,}0^{mm.}$

und man findet :

$\log \alpha = \overline{1},9977641$, $\log b = 0{,}4692291$; $a = + 5{,}8267890$.

Wir halten die nach den Interpolationsformeln berechneten Werthe von Magnus und Regnault für wichtig genug, um sie in der folgenden Tabelle neben einander gestellt folgen zu lassen :

Temperatur nach C.	Spannkraft in Millimetern Magnus.	Regnault.	Temperatur nach C.	Spannkraft in Millimetern Magnus.	Regnault.
— 32°		0,310	+ 9°	8,525	8,574
31		0,336	10	9,126	9,165
30		0,365	11	9,751	9,792
29		0,397	12	10,421	10,457
28		0,431	13	11,130	11,162
27		0,468	14	11,882	11,908
26		0,509	15	12,677	12,699
25		0,553	16	13,519	13,536
24		0,602	17	14,409	14,421
23		0,654	18	15,351	15,357
22		0,711	19	16,345	16,346
21		0,774	20	17,396	17,391
20	0,916	0,841	21	18,505	18,495
19	0,999	0,916	22	19,675	19,659
18	1,089	0,996	23	20,909	20,888
17	1,186	1,084	24	22,211	22,184
16	1,290	1,179	25	23,582	23,550
15	1,403	1,284	26	25,026	24,988
14	1,525	1,398	27	26,547	26,505
13	1,655	1,521	28	28,148	28,101
12	1,796	1,656	29	29,832	29,782
11	1,947	1,803	30	31,602	31,548
10	2,109	1,963	31	33,464	33,406
9	2,284	2,137	32	35,419	35,359
8	2,471	2,327	33	37,473	37,411
7	2,671	2,533	34	39,630	39,565
6	2,886	2,758	35	41,893	41,827
5	3,115	3,004	36	44,268	44,201
4	3,361	3,271	37	46,758	46,691
3	3,624	3,553	38	49,368	49,302
2	3,905	3,879	39	52,103	52,039
1	4,205	4,224	40	54,969	54,906
0°	4,525	4,600	41	57,969	57,910
+ 1	4,867	4,940	42	61,109	61,055
2	5,231	5,302	43	64,396	64,346
3	5,619	5,687	44	67,833	67,790
4	6,032	6,097	45	71,427	71,391
5	6,471	6,534	46	75,185	75,158
6	6,939	6,998	47	79,111	79,093
7	7,436	7,492	48	83,212	83,204
8	7,964	8,017	49	87,494	87,499

Temperatur nach C.	Spannkraft in Millimetern Magnus.	Regnault.	Temperatur nach C.	Spannkraft in Millimetern Magnus.	Regnault.
+ 50	91,965	91,965	+ 85	432,295	433,041
51	96,630	96,661	86	449,603	450,344
52	101,497	101,543	87	467,489	468,221
53	106,572	106,636	88	485,970	486,687
54	111,864	111,945	89	505,060	505,759
55	117,378	117,478	90	524,775	525,450
56	123,124	123,244	91	545,133	545,778
57	129,109	129,251	92	566,147	566,757
58	135,341	135,505	93	587,836	588,406
59	141,829	142,015	94	610,217	610,740
60	148,579	148,791	95	633,305	633,778
61	155,603	155,839	96	657,120	657,535
62	162,908	163,170	97	681,683	682,029
63	170,502	170,791	98	707,000	707,280
64	178,397	178,714	99	733,100	733,305
65	186,601	186,945	100	760,000	760,000
66	195,124	195,496	101	787,718	
67	203,975	204,376	102	816,273	
68	213,166	213,596	103	845,683	
69	222,706	223,165	104	875,971	
70	232,606	233,093	105	907,157	
71	242,877	243,393	106	939,260	
72	253,530	254,073	107	972,296	
73	264,577	265,147	108	1006,300	
74	276,029	276,624	109	1041,278	
75	287,898	288,517	110	1077,261	
76	300,193	300,838	111	1114,268	
77	312,934	313,600	112	1152,321	
78	326,127	326,811	113	1191,444	
79	339,786	340,488	114	1231,660	
80	353,926	354,643	115	1272,986	
81	368,558	369,287	116	1315,462	
82	383,697	384,435	117	1359,094	
83	399,357	400,101	118	1403,915	
84	415,552	416,298			

Latente Wärme des Wassers.

(Chaleur latente de fusion de la glace.)

Sowohl de la Provostaye und Desains als Regnault haben neuerdings die latente Wärme des Wassers bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Uebrigens weichen auch die Methoden dieser Physiker in keinen wesentlichen Punkten von einander ab, so dafs wir sie hier nicht getrennt zu betrachten haben.

Ein Gefäfs von dünnem Messingblech, von etwa 1200 Cubikcentimetern innerem Gehalt enthielt ungefähr 900 Gramm Wasser von etwa 24° Temperatur, während die der Umgebung nahe 13° war. Dieses Gefäfs stand auf drei Holzspitzen in einem kupfernen Gefäfs, welches bequem an eine Wage angehängt werden konnte. In dem Wasser stand ein Thermometer mit langem dünnem Gefäfs, welches alle Temperaturschwankungen des Wassers mit der gröfsten Empfindlichkeit anzeigte. Sobald das Gewicht des Wassers auf der Wage genau bestimmt war, wurde das Gefäfs an einen Ort gebracht, wo die Temperatur mittelst eines Fernrohrs auf das Schärfste beobachtet werden konnte, während ein Gehülfe das Wasser mit einem Spatel aus Rauschgold beständig umrührte. War die Temperatur notirt, so legte der Gehülfe ein recht dichtes blasenfreies Stück Eis, welches mit gut aufsaugender Leinwand oder mit Fliefspapier sorgfältig abgetrocknet war, in das Gefäfs und fuhr dann sogleich fort umzurühren, während der Beobachter selbst die übrigen Eisstücke einlegte. Während beständigen Umrührens wurde nun der Gang der Temperatur von halber Minute zu halber Minute durch das Fernrohr beobachtet und aufgezeichnet, und das Minimum derselben auf das Genaueste bestimmt. Es trat dieses wegen der grofsen Empfindlichkeit des Thermometers genau in dem Augenblick ein, wo das letzte Eistheilchen verschwand. Es ist zur möglichsten Beschränkung der Fehlerquellen vortheilhaft, wenn die Endtemperatur mit der der Umgebung zusammenfällt oder einige Grade

darunter liegt. Hierzu wurden unter den oben angegebenen Umständen etwa 110 Grm. Eis erfordert. — Sobald das Minimum gemessen war, wurde das Messinggefäfs rasch wieder auf die Wage gebracht, und aus der Gewichtszunahme die Menge des geschmolzenen Eises gefunden.

Ist M die Anfangs vorhandene Wassermenge, T die Anfangstemperatur, m die Menge des geschmolzenen Eises von 0° und L die latente Wärme des Wassers, so hat man die Gleichung:

$$M(T - t) = m(L + t)$$

woraus L gefunden werden kann. Ehe jedoch die gemessenen Gröfsen in diese Gleichung eingesetzt werden können, müssen einige Berichtigungen an denselben angebracht werden.

1. *Das Gewicht des Wassers.* Da das Gewicht der Gefäfse, des Thermometers und des Spatels bekannt waren, so fand man das Gewicht des Wassers durch Abzug dieser Zahlen vom Gesammtgewicht. Indessen mufste hierzu noch das Gewicht des Messinggefäfses, des eingetauchten Theiles, des Thermometers und des Spatels in Wasser ausgedrückt, zugefügt werden, weil diese Körper ebenfalls an der Abkühlung Theil nahmen.

2. *Die Anfangstemperatur* hat nur eine kleine Berichtigung zu erhalten, die daher rührt, dafs der Stiel des Thermometers nicht vollkommen eingetaucht ist.

3. *Die Endtemperatur* wird zu tief gefunden, weil während des Schmelzprocesses Wärme an die kühlere Umgebung abgegeben wird, obgleich auch gegen das Ende des Versuchs, wenn das Minimum unter der Temperatur der Umgebung lag, wieder Wärme aufgenommen wurde. Da man, während das Eis schmolz, stets die Zeit notirt hatte, während welcher die Flüssigkeit gewisse Temperaturen hatte, da ferner durch directe Versuche die diesen Temperaturen entsprechenden Erkaltungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten für die hier Statt findenden

Umstände gefunden waren, so konnten die verloren gegangenen und wiedergewonnenen Wärmemengen berechnet und so die wahre Endtemperatur gefunden werden. Die Berichtigung stieg nie auf 0,1° C.

4. *Das Gewicht des Eises* wird aus zwei Gründen unrichtig gefunden. Einmal konnte dasselbe nie ganz von anhängendem Wasser befreit werden. Doch kann der hieraus entspringende Fehler wegen seiner Kleinheit vernachläſsigt werden. Zweitens verdampft während des ganzen Versuchs Wasser, so daſs das Gewicht des Eises zu klein ausfällt. Directe Versuche über diesen Verlust gaben folgende Resultate:

Temp. des Wassers.	Temp. der Luft.	Verdampfungsverlust während 10 Minuten.
13,39° C.	13,5° C.	0,050 Grmm.
16,30° C.	13,5° C.	0,127 „
19,96° C.	13,5° C.	0,230 „
24,54° C.	13,5° C.	0,400 „

Da die Dauer des Versuchs selten höher als 5′ war, so konnte der Verlust durch Verdampfung, da die Temperatur der Flüssigkeit Anfangs sehr rasch abnimmt, nur auf 0,07 Grm. sich belaufen, eine Gröſse, die bei 100 Grm. geschmolzenen Eises um so mehr vernachlässigt werden kann, als der daraus entstehende Fehler sich gegen den aus dem anhängenden Wasser entspringenden einigermaſsen compensirt.

De la Provostaye und Desains geben als mittleres Resultat ihrer sämmtlichen Beobachtungen für die latente Wärme des Wassers 79,25.

Regnault fand in einer ersten Versuchsreihe, wo er mit körnigem Schnee experimentirte 79,24; in einer zweiten Versuchsreihe, wo er gröſsere Eisstücke anwandte, 79,06. — Die Unsicherheit scheint demnach nicht über 0,2 zu gehen.

Ueber specifische Wärme.

Es sind früher *) die Resultate der Arbeiten Regnault's über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper mitgetheilt worden. — Eine dritte Abhandlung dieses Physikers giebt die specifischen Wärmezahlen einiger isomeren Flüssigkeiten, so wie einige Resultate, welche den Einflufs der Härtung von Körpern, welche durch dieselbe eine bedeutende Aenderung anderer physikalischer Eigenschaften erfahren, auf die specifische Wärme derselben zeigen sollen, und liefert endlich eine gründliche Kritik der von Dulong und Petit angewandten Erkaltungsmethode, um die Grenzen ihrer Anwendbarkeit zu zeigen. Wir theilen einen kurzen Auszug dieser Arbeit mit.

1. Die isomeren Flüssigkeiten, deren specifische Wärme Regnault mafs, sind Terpentinöl und die von Hrn. Deville daraus erhaltenen Substanzen Tereben, Terebilen, Camphilen, ferner Citronen-, Orangen- und Wachholderöl, endlich das Petrolen des Herrn Boussingault. Er fand im Mittel aus mehren Versuchen nach der Mengungsmethode :

Flüssigkeit.	Specifische Wärme.
Terpentinöl	0,4672
Tereben	0,4656
Terebilen	0,4580
Camphilen	0,4518
Citronenöl	0,4879
Orangenöl	0,4886
Wachholderöl	0,4770
Petrolen	0,4684.

Die früher mitgetheilten Versuche hatten für Terpentinöl eine geringere specifische Wärme = 0,4259 geliefert. Diese

*) Diese Annal. Bd. XXXVI. p. 103. ferner Bd. XL. p. 160.

ist aber die mittlere specifische Wärme für eine Temperatur von 15° — 20° C, der Werth 0,4672, die mittlere specifische Wärme für eine Temperatur von 100° — 15° C. Man sieht daraus, dafs die specifische Wärme des Terpentinöls rasch mit der Temperatur steigt. Eine ähnliche Zunahme, wiewohl in weit geringerem Grade, wurde von Dulong und Petit an einigen Metallen bemerkt. Wahrscheinlich mufs die ganze Zunahme der specifischen Wärme der durch die Zunahme der Ausdehnung absorbirten latenten Wärme zugeschrieben werden. Es ist nöthig, bei der Bestimmung der latenten Wärme der Dämpfe die specifische Wärme der daraus condensirten Flüssigkeit für einen solchen Wärmegrad zu Grunde zu legen, der zwischen dem Condensationspunkt und der niedrigsten Temperatur, welche die Flüssigkeit annimmt, in der Mitte liegt.

2. Weicher Stahl, dessen specifisches Gewicht bei 14° = 7,8609 gefunden wurde, hatte eine specifische Wärme = 0,1165, während gehärteter Stahl aus derselben Stange, dessen specifisches Gewicht geringer war = 7,7982, wie zu erwarten war, eine gröfsere specifische Wärme = 0,1175 hatte. Umgekehrt verhält sich merkwürdiger Weise das aus 80 Theilen Kupfer und 20 Theilen Zinn verfertigte Cymbelmetall, welches bei langsamer Abkühlung spröde ist und durch das Verfahren der Stahlhärtung weich wird. Es ergab sich

	Dichte.	Spec. Wärme.
Sprödes Cymbelmetall	8,5797	0,0858
Weiches dto.	8,6343	0,0862.

Die Mengungsmethode, welche im Allgemeinen die besten Resultate liefert, wird ungenau, wenn die Körper nur in geringen Quantitäten und in Pulvergestalt vorhanden sind. Sie läfst sich bei sehr flüchtigen Substanzen, die nicht auf 100° erhitzt werden dürfen, nur sehr schwierig anwenden, und kann gar nicht gebraucht werden, um zu ermitteln, ob ein und derselbe Körper in zwei verschiedenen Krystallisationszuständen verschiedene

specifische Wärme hat, während diese Zustände von geringen Temperaturdifferenzen abhängen. In allen diesen Fällen würde die Erkaltungsmethode die vortrefflichste Aushülfe gewähren, wenn sie von den Fehlern frei wäre, welche in einem frühern Bericht bereits erörtert wurden. Regnault ist nach vielfachen Bemühungen, das Verfahren von jenen Fehlern zu befreien, bei der folgenden Art des Versuchs stehen geblieben:

Das Gefäfs, in welches die pulverförmigen Substanzen gebracht werden, ist ein Cylinder von 25mm. Höhe und 15mm. Durchmesser, von Silber, gut vergoldet und polirt. Durch den oberen Boden geht die Röhre eines Thermometers, dessen Gefäfs die Achse des Cylinders einnimmt, der untere Boden wird erst, wenn das Gefäfs gefüllt ist, auf die glattgestrichene Fläche der pulverförmigen Masse aufgesetzt. Dieses Gefäfs wird in eine Hülle von Messingblech, worin die Erkaltung erfolgen soll und welche innen mit Kienrufs geschwärzt ist, luftdicht eingelassen. Die Hülle communicirt durch eine kleine Oeffnung, in welche ein Glasrohr eingekittet ist, mit einer Luftpumpe. Man evacuirt mehrmals bis zur Grenze der Luftpumpe und läfst jedesmal wieder Luft durch ein Rohr eintreten, welches mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke enthält. Alsdann pumpt man zum letzten Male aus, bringt den ganzen Apparat in ein Wasserbad von 40° und überträgt ihn, sobald der innere Thermometer 35° zeigt, in einen andern Behälter, wo er vollständig mit gestofsenem Eise umgeben wird. Das Thermometer wird mit einem horizontalen Fernrohr beobachtet und von dem Augenblicke an, wo es 20° zeigt, werden die Erkaltungszeiten von 5 zu 5° notirt. Läfst man den Apparat über Nacht stehen und wiederholt denselben Versuch, so hat man eine Controle, ob er das Vacuum gehörig gehalten hat, da die Erkaltung in der Luft viel rascher erfolgt als im leeren Raume.

Sind M und M' die Gewichte zweier Körper, die man erkalten liefs, c und c' ihre specifischen Wärmen, K der Wasser-

werth des Silbergefäfses und des eingetauchten Theiles des Thermometers, t und t' die Erkaltungszeiten, so hat man die Gleichung:

$$\frac{M' c' + K}{M c + K} = \frac{t'}{t}$$

K kann entweder direct durch Wägung oder mit Benutzung solcher Werthe für c und c', welche schon nach der Mengungsmethode bekannt sind, gefunden worden.

Es ergaben sich nach diesem Verfahren die folgenden Resultate, welche zur Vergleichung mit den nach der Mengungsmethode erhaltenen Werthen zusammengestellt sind.

Substanzen.	Specifische Wärme aus der Erkaltung von			Spec. Wärme nach der Mengungsmethode.
	20° — 15°	15° — 10°	10° — 5°	
Antimon	0,06424	0,06367	0,06305	0,05077
Gekörntes Zinn	0,05504	0,05546	0,05477	0,05623
Banka-Zinn, Feilicht	0,05662	0,05614	0,05651	0,05623
Zink	0,09123	0,09252	0,09142	0,09555
Cadmium	0,05938	0,05969	0,05908	0,05669
Wismuth	0,03639	0,03788	0,03732	0,03084
Arsen	0,09019	0,09085	0.09006	0,08140
Kupfer	0,08847	0,08913	0,08842	0,09515
Platinschwamm	0,03509	0,03449	0,03509	0,03293
Silberfeilicht	0,05424	0,05458	0,05433	0,05701
Defsgleichen	0,05620	0,05612	0,05611	0,05701
Gefälltes Silber:				
1) sehr wenig gestampft	0,08535	0,08441	0,08519	
2) stärker gestampft	0,05844	0,05772	0,05781	
3) defsgl.	0,05749	0,05713	0,05749	
4) defsgl.	0,05609	0,05601	0,05666	
5) defsgl.	0,05777	0,05767	0,05793	
6) defsgl.	0,06069	0,06038	0,06093	
7) stark geschlagen, dann zerrieben	0,05634	0,05671	0,05654	
8) stärker eingestampft	0,05616	0,05624	0,05650	

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen zeigt sehr wenig Uebereinstimmung zwischen denselben, so wie auch die für das gefällte Silber, welches verschieden stark gestampft wurde, um nach und nach mit verschiedenen Mengen in demselben Cylinder arbeiten zu können, erhaltenen Zahlen Anomalien zu erkennen geben, welche Regnault vorerst weder zu erklären noch zu vermeiden wufste.

Flüssigkeiten, deren specifische Wärme nach dem Erkaltungsverfahren bestimmt werden soll, werden in die Kugel eines Thermometers gefüllt, welches alsdann nach einem Normalthermometer graduirt wird, so dafs die im beschriebenen Abkühlungsraume erkaltende Flüssigkeit ihre Temperatur selbst angiebt. — Ein zweites Verfahren war mehr dem bei festen Körpern angewendeten analog, indem nun der Silbercylinder durch ein Glasgefäfs mit engem Halse ersetzt wurde, in welchem ein Quecksilberthermometer die Temperatur der eingefüllten Flüssigkeit angab. — Vergleichung der auf diese Weise erhaltenen Werthe, mit den nach den Mengungsmethoden erhaltenen zeigten eine bei weitem gröfsere Uebereinstimmung, als diefs bei festen Körpern der Fall war. Es erklärt sich diefs wohl daraus, dafs hier weder der Effect des verschiedenen starken Einstampfens, noch die verschiedene Leitungsfähigkeit influiren kann, indem das Temperaturgleichgewicht sich durch Strömungen innerhalb der Flüssigkeit herstellt. Die Hauptresultate für Flüssigkeiten enthält die folgende Tabelle:

Substanzen.	Mittlere Dichtigkeiten.			Specifische Wärme.		
	20—15°	15—10°	10—5°	20—15°	15—10°	10—5°
Quecksilber . .	13,558	13,570	13,582	0,0290	0,0283	0,0282
Tereben	0,8564	0,8605	0,8645	0,4267	0,4156	0,4154
Citronenöl . . .	0,8518	0,8558	0,8597	0,4501	0,4424	0,4489
Petrolen	0,8888	0,8921	0,8953	0,4342	0,4325	0,4321
Benzin	0,8838	0,8887	0,8931	0,3932	0,3865	0,3999
Nitrobenzid . . .	1,2054	1,2107	1,2159	0,3499	0,3478	0,3524

Substanzen.	Mittlere Dichtigkeiten.			Specifische Wärme.		
	20—15°	15—10°	10—5°	20—15°	15—10°	10—5°
Kieselchlorid . .	1,4884	1,4983	1,5083	0,1904	0,1904	0,1914
Titanchlorid . .	1,7322	1,7403	1,7487	0,1828	0,1802	0,1810
Zinnchlorid . . .	2,2368	2,2492	2,2618	0,1416	0,1402	0,1421
Phosphorchlorür .	1,5911	1,6001	1,6091	0,1991	0,1987	0,2017
Schwefelkohlenstoff	1,2676	1,2750	1,2823	0,2206	0,2183	0,2179
Aether	0,7185	0,7241	0,7297	0,5157	0,5158	0,5207
Hydrothionäther .	0,8356	0,8406	0,8456	0,4772	0,4653	0,4715
Hydrojodäther . .	1,9348	1,9457	1,9567	0,1584	0,1584	0,1587
Alkohol	0,8072	0,8113	0,8150	0,6148	0,6017	0,5987
Oxaläther . . .	1,0898	1,0953	1,1010	0,4554	0,4521	0,4629
Holzgeist . . .	0,8130	0,8173	0,8217	0,6009	0,5868	0,5901
Chlorschwefel . .	1,6793	1,6882	1,6970	0,2038	0,2024	0,2048
Essigsäure, kryst.	1,0535	1,0591	1,0647	0,4618	0,4599	0,4587
Hydrobromäther .	1,4582	1,4679	1,4775	0,2153	0,2135	0,2164

Thermochemische Untersuchungen.

Es ist bereits in diesen Annalen *) berichtet worden, auf welchen Grundlagen Hefs sein Gesetz der *constanten Wärmesummen* beruhen läfst, und welche Ansichten über die Constitution des sauren schwefelsauren Kalis und über die Theorie der Wasserstoffsäuren als Folgerungen aus jenem Gesetze sich ergaben.

Den Schlüssen, wie sie dort angegeben sind, lag die Voraussetzung zum Grunde, dafs das letzte Atom Sauerstoff, welches mit schwefliger Säure sich zu SO_3 vereinigt, auf keinen Fall mehr Wärme entwickle, als die ersten Sauerstoffatome, welche mit S zu SO_2 zusammentreten. Diese Voraussetzung, welche mit Recht als eine gewagte bezeichnet werden durfte, hat Hefs nun durch einen directen Versuch gerechtfertigt. 1 Thl. Schwefelblumen wurden mit 50—60 Theilen Bleioxyd im Calorimeter in einem Sauerstoffstrome verbrannt und die Anfangs-

*) Diese Ann. Bd. XXXIV. S. 238. und Bd. XL. S. 137.

und Endtemperatur gemessen. Der Rückstand ward mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um das überschüssige Oxyd auszuziehen. Es ergab sich, wie viel von dem angewandten Schwefel sich mit Bleioxyd verbunden hatte, wie viel als schweflige Säure weggegangen war. Brachte man die durch die Erzeugung schwefliger Säure entwickelte Wärme in Abzug, so blieb für 1 Grm. Schwefel, der in schwefelsaures Blei übergegangen war, 5171.

Ein zweiter Versuch, bei welchem sich gar keine schweflige Säure bildete, gab 5174.

Um nun die einzelnen Elemente, welche diese Wärmesumme bilden, näher auszumitteln, ward Bleioxyd im Calorimeter mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und eine grofse Menge Wasser zugefügt, in dem Augenblick, wo der steigende Gang des Thermometers sich verlangsamte. Hierdurch wurde der Verbindungsprocefs augenblicklich gehemmt. Man bestimmte die Menge des gebildeten schwefelsauren Bleioxyds, und es ergab sich nach Abzug der durch das zugefügte Wasser entwickelten Wärme für 1 Aeq. schwefelsauren Bleioxyds im Mittel aus drei Versuchen 1454,6.

Diese Zahl ist aber nur der Unterschied der Wärme, welche die Schwefelsäure mit Wasser und derjenigen, welche sie bei ihrer Vereinigung mit Bleioxyd entwickelt. Um also letztere vollständig zu haben, mufs man noch die mit dem Wasser entwickelte Wärme = 2566 hinzufügen. *Es werden demnach bei der Vereinigung eines Atoms wasserfreier Schwefelsäure mit Bleioxyd 4014° Wärme frei.*

Ein Aequivalent Schwefel entwickelt aber bei seiner Umwandlung in schwefelsaures Bleioxyd 10405°. Für die Oxydation des Schwefels bleiben also 6391.

Da nun noch aus früheren Versuchen bekannt ist, dafs bei der Bildung eines Aequivalentes schwefliger Säure 5202° Wärme

frei werden, *so bleiben für die vom dritten Sauerstoffatom entwickelte Wärme 1189.*

Das Schema für die bei der Bildung von wasserhaltiger Schwefelsäure entwickelte Wärme gestaltet sich nun so :

S	+ 2O	=	5202	oder	S	+ 2O	=	5202
SO_2	+ O	=	1189	„	SO_2	+ O	=	1189
H	+ O	=	4350	„	SO_3	+ O	=	1189
SO_3	+ HO	=	1400	„	SO_4	+ H	=	4561
			12141					12141.

Für weitere Hydratisirung der Schwefelsäure hatte sich das folgende Schema gebildet :

SO_3	+ 1 aq.	8
SO_3 + 1 aq.	+ 1 „	2
SO_3 + 2 „	+ 1 „	1
SO_3 + 3 „	+ 3 „	1
SO_3 + 6 „	+ x „	1

und aus mehreren Versuchsreihen mit dem Calorimeter hatten sich für die hier gebrauchte Wärmeeinheit die Zahlen 38,9 und 38,85 ergeben. Nachdem Hefs die Schwierigkeiten überwunden hatte, die sich ihm bei Bereitung der Salpetersäure in bestimmten Zuständen der Hydratisirung, namentlich in dem Verhältnifs NO_5 + 1 aq. entgegensetzten, ergab sich, dafs, wenn die folgenden Säuren mit Wasser im Ueberschufs versetzt wurden, sich die beigesetzten Wärmemengen entwickelten :

		beobachtet		berechnet
NO_5, 1 aq.	—	193,8	—	194,25
NO_5, 2 „	—	158,0	—	155,40
NO_5, 3 „	—	114,2	—	116,55
NO_5, 5 „	—	73,2	—	77,68
NO_5, 6 „	—	56,88	—	58,27
NO_5, 8 „	—	37,78	—	38,85.

Es ergiebt sich daraus für diese Säure das Schema:

NO_5	+	1 aq.	x
NO_5, 1 aq.	+	1 „	1
NO_5, 2 „	+	1 „	1
NO_5, 3 „	+	2 „	1
NO_5, 5 „	+	1 „	0,5.

Die Einheit kann hier = 38,85 also gleich der bei Schwefelsäure gefundenen angenommen werden. Hefs glaubt mit vieler Wahrscheinlichkeit annehmen zu dürfen, dafs durch Verbindung des hypothetischen Körpers NO_5 mit 1 aq., wenigstens zwei Wärmeaequivalente frei würden, die also der Körper NO_5 enthalten müfste. Mischt man aber NO_5 + 1 aq. mit Wasser, so beobachtet man reichliche Entwickelung von salpetriger Säure, also theilweise Zersetzung der Salpetersäure. Nun zeigt eine einfache Rechnung, dafs, wenn man bei der erwähnten Mischung selbst eine vorübergehende lokale Bildung von NO_5 + 4 aq. annimmt, die Temperatur an diesen Punkten doch nicht über 104° C sich erheben kann. Wenn eine solche Temperatur, schliefst Hefs weiter, die dem Siedpunkt + 86° der Säure mit einem Wasseratom so nahe liege, schon eine Zersetsung bewirke, wie viel weniger werde dann die wasserfreie Säure einem Gehalt von 2 Wärmeaequivalenten widerstehen können, ohne zersetzt zu werden. Hierin gerade sey die Unmöglichkeit der Existenz der wasserfreien Säure begründet. So wahrscheinlich es an sich ist, dafs bei der Trennung zweier Gase die Wärme thätig ist, so ist es doch schwer, das Bündige der obigen Schlüsse einzusehen, wenn man auch die unsichere Voraussetzung zugeben wollte.

Wie schwankend übrigens die angeführten Zahlenresultate noch sind, zeigt sich im weiteren Verlaufe der Arbeiten von Hefs, indem die Bestimmung der bei Hydratisirung von Schwefelsäure und Salpetersäure entwickelten Wärme durch Mischung

in gröfseren Quantitäten, für die Schwefelsäure als Wärmeeinheit 44,26 und 46,55, und das Schema

SO_3			+	1	aq.	6
SO_3	1	aq.	+	1	„	2
SO_3	2	„	+	1	„	1
SO_3	3	„	+	3	„	1
SO_3	6	„	+	x	„	1

ergab, für die Salpetersäure aber, wenn die nachfolgenden Combinationen mit überschüssigem Wasser verdünnt wurden:

NO_5	1	aq.	—	6,175
	2	„	—	4,175
	4	„	—	3,175
	8	„	—	1,5.175

so dafs also nach diesen neueren Bestimmungen die Einheiten für Schwefelsäure und Salpetersäure nicht mehr gleich sind.

Hefs hat ferner die thermochemische Constitution des schwefelsauren Zinks studirt, welches nach Graham durch die Formel:

$$ZnO + SO_3 + HO + 6\ HO$$

bezeichnet wird.

1 Atom dieses Salzes in Wasser gelöst, absorbirt an Wärme 254,4.

Löst man dagegen 1 Atom $SO_3\ ZnO + HO$ in Wasser, so wird eine Quantität Wärme = 596,6 entwickelt. 1 At. $SO_3\ ZnO$ endlich in Wasser gelöst, entwickelte 1193°.

Es wurde Zinkoxyd im Calorimeter mit Wasser gemengt und dann Schwefelsäure zugesetzt, die Wärmentwickelung für 1 At. ZnO als Mittel aus drei Versuchen ergab sich 1609,1

Hierzu die Wärme entwickelt zwischen SO_3 und Wasser	2566,0
	4175,1.
Abgezogen die Wärme für Auflösung des SO_3 ZnO	1193
Bleibt für Verbindung von SO_3 mit ZnO	2982,1.

Für die durch Oxydation des Zinks entwickelte Wärme hat man als Mittel aus Dulongs Versuchen 5291, und es gestaltet sich demnach die thermische Charakteristik des schwefelsauren Zinks, wie folgt:

Zn	+	O	5291
S	+	O_3	6391
ZnO	+	SO_3	2982,1
ZnO SO_3	+	HO	596,4
ZnO SO_3 HO	+	6 HO	805,8
			16111,3.

Eine Probe auf diese Zahlen erhielt Hefs dadurch, dafs er die Wärme bestimmte, welche bei Auflösung von metallischem Zink in Säure entbunden wird. Als Mittel aus fünfzehn Versuchen ergab sich für 1 Atom Zink 2529. Nun hat man nach obigen Bestimmungen:

Zn + O	5291	H + O	4350
ZnO + SO_3 HO	1609	ZnO + SO_3 H	2529
	6900		6879.

Zieht man 2529 von 6900 ab, so bleibt 4371, welche Zahl der früher für die Verbindung H + O gefundenen Zahl 4350 hinlänglich nahe kommt.

Zinkoxyd mit Salzsäure giebt 1275,3, Zinkoxyd mit Salpetersäure 1472. Die letztere Zahl kann dazu dienen, die früher für die Verbindung von Schwefelsäure und Bleioxyd erhaltene Zahl 1454 zu controliren. Mischt man nämlich schwefelsaures Zink und salpetersaures Blei und geht dabei von dem Satze der Thermoneutralität aus, so ergiebt sich, da die Verbindung NO_5 + PbO die Wärme 1320 entwickelt:

ZnO SO_3	1616	ZnO NO_5	1472
PbO NO_5	1320	PbO SO_3	1458
	2930		2930

wo die Zahl 1458 hinlänglich genau mit der früher gefundenen stimmt.

Graham hat eine grofse Reihe von Versuchen über Wärme-entbindung bei chemischen Verbindungen angestellt. Er nahm die Mengung der Substanzen in einer Platinschale von 1201,9 Grm. Gewicht vor, rührte mit einem hohlen Palladiumstäbchen von 207,6 Grm. Gewicht um und bestimmte die Temperatur mittelst eines empfindlichen Thermometers mit kleinem Gefäfs, welches noch $1/_{25}$ Grad zu beobachten gestattete. Die Skale war die von Reaumur. Die Substanzen wurden in Gewichtsverhältnissen angewendet, die einfache Aequivalente repräsentirten. Die Menge des angewendeten Wassers dagegen war constant = 1000 Grm. Nur wurde jedesmal die Wasserquantität in Abrechnung gebracht, die bei Auflösung eines Salzes aus diesem frei wurde, so dafs man am Ende des Versuchs stets die Gewichtsmenge von 1000 Grm. erhielt. Es ist demnach hinreichend, die Temperaturveränderungen in Thermometergraden anzugeben, weil hieraus die entwickelte Wärmemenge nach den bekannten Zahlen für die specifische Wärme der angewendeten Substanzen leicht berechnet werden kann. Alle im Folgenden enthaltenen Temperaturangaben beziehen sich auf die Reaumur'sche Skale.

Die Versuche Graham's über Hydratisirung von Schwefelsäure gaben das folgende Resultat:

SO_3,	HO	+	HO	1,47
SO_3,	2 HO	+	HO	1,09
SO_3,	3 HO	+	2 HO	0,43
SO_3,	5 HO	+	2 HO	0,19
SO_3,	7 HO	+	x. HO	0,68.

Nimmt man, um mit den Resultaten von Hefs zu vergleichen, $1^{\circ},47$ für 2 Wärmeaequivalente, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

		Hefs		Graham
Wärme entwickelt durch das zweite Wasseratom		2	—	2
„ „ „ „ dritte	„	1	—	0,72
„ „ „ die drei folgenden Atome		1	—	1,35
„ „ „ Ueberschufs von Wasser		1	—	1,18
		5	—	5,25.

Die übrigen bemerkenswerthen Zahlenresultate einer ersten Arbeit Graham's giebt die folgende Tafel :

1. Wärme, welche bei Auflösung von Aequivalenten krystallisirter Salze in Wasser verschluckt wurde :

Schwefelsaure Magnesia	7 HO	0,92	R.
Schwefelsaures Zink	„	1,00	„
„ Eisenoxydul	„	1,06	„
„ Kupfer	5 HO	0,67	„
„ Manganoxydul	„	0,12	„
Schwefelsaure Kali-Bittererde	6 HO	2,30	„
Schwefelsaures Bittererdeammoniak . .	„	2,24	„
„ Ammoniakmanganoxydul	„	2,24	„
„ Ammoniakeisenoxydul .	„	2,27	„
„ Kalieisenoxydul . . .	„	2,47	„
„ Kalizinkoxyd	„	2,60	„
„ Kupferoxydammoniak .	„	2,73	„
„ Kalikupferoxyd . . .	„	3,04	„
„ Natron	10 HO	4,59	„
„ Kali	wasserfr.	1,51	„
„ Ammoniak	„	0,51	„
Chromsaures Kali	„	1,18	„
Saures chromsaures Kali	„	3,96	„
Salpetersaures Kali	„	3,96	„
Dreifach chromsaures Kali	„	2,28	„
Saures phosphorsaures Kali	2 HO	2,24	„
Saures arseniksaures Kali	„	2,26	„
Saures schwefelsaures Kali (SO_3 KO + SO_3 HO)	wasfr.	1,95	„

2. Wärme, welche durch vollkommene Hydratisirung wasserfreier Salze entbunden wurde:

Schwefelsaure Magnesia . . .	5°,25	R.
Schwefelsaures Zinkoxyd . . .	5,17	„
„ Kupferoxyd . .	4,40	„
„ Manganoxydul . .	3,34	„
Schwefelsaure Kalibittererde . .	3,90	„
Schwefelsaures Kalizinkoxyd . .	4,30	„
„ Kalikupferoxyd .	5,01	„

3. Wärme, welche durch Verbindung des ersten Wasseratoms in schwefelsauren Salzen frei wurde:

Schwefesäurehydrat (SO_3 HO) .	1°,47	R.
Schwefelsaures Kupferoxyd . .	1,47	„
„ Manganoxydul .	1,43	„
Schwefelsaure Bittererde . . .	1,30	„
Schwefelsaures Zinkoxyd . . .	1,71	„

In einer zweiten Reihe von Versuchen diente dieselbe Platinschale und der Palladiumstab, statt des Reaumur'schen aber ein etwas empfindlicherer Fahrenheit'scher Thermometer, der mittelst eines Kathetometers abgelesen wurde, so dafs man bis auf $1/50°$ F. beobachten konnte. Die Wassermenge wurde von 1000 Grm. auf 1544 Grm. erhöht, um in allen Versuchen versichert seyn zu können, dafs die Substanzen vollkommen mit Wasser gesättigt und somit alle Wärme gewonnen sey. Der Wasserwerth der Thermometerkugel, der Platinschale und des Palladiumstabs zusammen betrug 60,5 Grm.

I. *Neutralisation von Kalihydrat durch Salpetersäure und Salzsäure.*

Die ganze Wasserquantität von 1544 Grm. ward jedesmal zur Auflösung des Kalihydrates und Verdünnung der Säure in zwei ge-

eignete Mengen vertheilt. Die beiden Flüssigkeiten wurden auf einerlei Temperatur gebracht und dann vermischt. Die Resultate waren :

Bei Sättigung eines Aeq. Kalis mit Salpetersäure bei 62° F. eine Erwärmung von 10°,50 F.

Bei Sättigung eines Aeq. Kalis mit Salpetersäure bei 40° F. eine Erwärmung von 10°,38 F.

Bei Sättigung eines Aeq. Kalis mit Salzsäure bei 60° F. eine Erwärmung von 10°,26 F.

Bei Sättigung eines Aeq. Kalis mit Salzsäure bei 40° F. eine Erwärmung von 10°,06.

Es zeigte sich, dafs die entwickelte Wärme jedesmal geringer war, wenn die Sättigung bei niedrigeren Temperaturen vorgenommen wurde. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Beobachtung, dafs sowohl salpetersaures Kali, als Chlorkalium, bei ihrer Auflösung in Wasser mehr Wärme verschlucken in niedrigeren Temperaturen, als in höheren. Ein Aequivalent salpetersaures Kali gab bei Auflösung in Wasser bei 58° F. eine Temperaturerniedrigung = 5°72 F., bei 46° F. dagegen eine Abnahme der Temperatur um 5°,94. 1 Aeq. Chlorkalium aufgelöst in 1544 Grm. Wasser bei 60° F. gab eine Abkühlung von 2°,94, bei 44° F. eine Abkühlung von 3°,02.

Auf der anderen Seite ergab sich, dafs bei successiver Auflösung mehrer Aequivalente desselben Salzes in Wasser, die Abkühlung, die 1 Aequivalent erzeugte, abnahm, mit der Zunahme der bereits aufgelösten Aequivalente :

	Salpetersaures Kali bei 60° F.	Salpetersaures Natron bei 63° F.		Salpetersaures Ammoniak bei 63° F.
1tes Aeq.	5,72	3,51	1tes u. 2tes Aeq.	8,34
2. „	5,28	3,31	3. „ 4. „	7,52
3. „	4,94	2,98	5. „ 6. „	6,85
4. „	4,60	2,66	7. „ 8. „	6,28

	Salpetersaures Kali bei 60° F.	Salpetersaures Natron bei 63° F.		Salpetersaures Ammoniak bei 63° F.
5tes. Aeq.	4,28	2,55	9. und 10. Aeq	5,85
6. „	3,82	2,39	11. „ 12. „	5,47
7. „	„	2,29	13. „ 14. „	5,16
8. „	„	2,15	15. „ 16. „	4,92
9. „	„	1,98	17. „ 18. „	4,62
10. „	„	1,88	19. „ 20. „	4,35
			21. „ 22. „	4,13
			23. „ 24. „	4,03
			25. „ 26. „	3,67
			27. „ 28. „	3,56
			29. „ 30. „	3,33
			31. „ 32. „	3,23
			33. „ 34. „	3,13
			35. „ 36. „	2,95.

Die angegebenen Zahlen werden erst dann in voller Strenge vergleichbar, wenn sie auf Flüssigkeiten von einerlei specifischer Wärme reducirt sind, was Graham auszuführen unterlassen hat. Es scheint sich aus diesen Versuchen zu ergeben, dafs ein grofser Theil der Abkühlung, welche bei Auflösung von Salzen erzeugt wird, nicht sowohl auf Rechnung des eigentlichen Auflösungsprocesses, als vielmehr auf Rechnung der weiteren Verdünnung zu setzen ist. Verdünnt man die Flüssigkeiten, in welchen nacheinander mehre Aequivalente desselben Salzes mit abnehmender Kälteentwickelung aufgelöst wurden, mit Wasser, so tritt hierbei eine abermalige Abkühlung ein, welche gleichsam die Ergänzung zu der von den später aufgelösten Atomen absorbirten Wärme bildet. Der Lösung von 36 Aeq. salpetersauren Ammoniaks in 1544 Grm. Wasser wurde dieselbe Quantität Wasser noch dreimal zugesetzt. Die Abkühlung betrug:

bei Zusatz der ersten			100 Grm. Wasser			6°,56
„	„	„ zweiten	—	„	„	2°,66
„	„	„ dritten	—	„	„	1°,45

Die übrigen bemerkenswerthen Resultate aus der zweiten Abhandlung Graham's sind in folgender Zusammenstellung enthalten :

I. Wärme, welche bei der Verbindung von 1 Aequivalent der folgenden Substanzen entwickelt wurde :

Kalihydrat mit Schwefelsäure neutralisirt . . .	11,38	F.
Saures schwefelsaures Kali mit Kali neutralisirt .	12,38	„
Saures chromsaures Kali mit Kali	8,96	„
Essigsäure mit Kali	10,34	„
Oxalsäure mit Kali	10,48	„
Saures oxalsaures Kali mit Kali	12,40	„
Sättigung von Oxalsäure mit Kali zur Bildung von vierfach oxalsaurem Kali	10,56	„
Vierfach oxalsaures Kali mit Kali neutral gemacht	10,40	„
Doppelt kohlensaures „ „ „ „ „	6,70	„
Arseniksäure mit Kali zur Bildung von saurem arseniksaurem Kali	10,20	„
Arseniksäure mit Kali zur Bildung von neutralem arseniksaurem Kali	9,22	„
Saures arseniks. Kali mit Kali zu neutralem Salz	8,10	„
Arseniksäure mit Kali zu basisch arseniks. Kali	8,06	„
Dreibasische Phosphorsäure mit Kali zu (PO_5, KO, 2 HO)	10,00	„
Dreibasische Phosphorsäure mit Kali zu (PO_5, (2 KO, HO)	9,00	„
Saures phosphorsaures Kali mit Kali zur Bildung von neutralem Salz	8,04	„
Dreibasische Phosphorsäure mit Kali zu (PO_5,3 KO)	8,54	„

II. Abkühlung, welche durch Auflösung von 1 Aequivalent der folgenden Salze erzeugt wurde:

Schwefelsaures Kali in Wasser (1544 Grm.) . .	1°,02	R.
Schwefelsaure Magnesia in Wasser	0,88	„
„ „ „ „ mit 1 Aeq. SO_3	1,16	„
„ „ „ „ „ 1 „ NO_5	1,67	„
„ „ „ „ „ 1 „ ClH	1,69	„
„ „ „ „ „ ½ „ ClH	1,37	„
Schwefelsaures Zink in Wasser	1,02	„
„ „ „ „ mit 1,5 Aeq. SO_3	1,22	„
„ „ „ „ „ 1 „ NO_5	1,55	„
„ „ „ „ „ ½ „ ClH	1,49	„
„ „ „ „ „ 1 „ ClH	1,83	„
„ „ „ „ „ 2 „ ClH	2,25	„
Schwefelsaures Eisenoxyd in Wasser	1,06	„
„ „ „ „ mit 1 Aeq. SO_3	1,25	„
„ „ „ „ „ 1 „ ClH	1,70	„
Schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser	0,63	„
„ „ „ „ mit 1 Aeq. SO_3	0,97	„
Chlornatrium in Wasser	0,59	„
„ „ „ mit 1 Aeq. ClH	0,60	„
„ „ „ „ 1 „ NO_5	0,51	„
„ „ „ „ 1 „ SO_3	0,48	„

Während fast bei allen Salzen die Kälteentwickelung zunimmt, wenn die lösende Flüssigkeit *sauer* ist, scheint dieser Umstand bei der Lösung des Kochsalzes ohne Einfluſs zu seyn.

Schwefelsaures Ammoniak in Wasser	0°,51	R.
„ „ „ „ mit ½ Aeq. ClH	1,11	„
„ „ „ „ „ 1 „ ClH	1,27	„
„ „ „ „ „ „ „ NO_5	1,29	„
„ „ „ „ „ „ „ SO_3	0,92	„

Schwefelsaures Ammoniak in Wasser m. 1 Aeq. Essigs.	0°,55	R.
„ „ „ „ „ Oxalsäure	0,83	„
Salpetersaures Kali in Wasser	3,76	„
„ „ „ „ mit 1 Aeq. NO_5 . .	3,57	„
„ „ „ „ „ 1 „ SO_3 . .	3,51	„

Bei Mischung von neutralen Salzen, wie z. B. von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali, wurde keine Temperaturveränderung beobachtet, welche auf die Bildung eines Doppelsalzes schliefsen liefse.

Schwefelsaures Zinkoxydnatron + 4 HO, Abkühlung bei der Lösung in Wasser 0°,06 R.

Schwefelsaures Zinkoxyd wasserfrei. Erwärmung bei der Lösung in Wasser 3°,72 R.

Schwefelsaures Manganoxydulnatron + 2 HO. Erwärmung 0°,72 R.

Schwefelsaures Manganoxydulnatron, wasserfrei Erwärmung 3°,00 R.

Chromsaures Kali in Wasser	1°,83	R.
Essigsaures Kali in Wasser	1,09	„
Krystallisirte Oxalsäure in Wasser . . . . . . ,	1,36	„
Oxalsäure ohne Krystallwasser in Wasser	0,44	„
Oxalsaures Kali krystallisirt in Wasser	1,18	„
„ „ wasserfrei „ „	0,48	„
„ „ krystallisirt in Wasser mit 1 Aeq. Oxalsäure	1,21	„
Saures oxalsaures Kali in Wasser	2,93	„
Vierfach oxalsaures „ „ „	4,84	„
Doppelt kohlensaures Kali in Wasser	1,64	„
Neutrales kohlensaures „ „ „	1,09	„

Die für die Auflösung der verschiedenen Verbindungen von Oxalsäure mit Kali erhaltenen Zahlen zeigen ein einfaches Verhältnifs, wenn man mit 5,1 multiplicirt.

	Abkühlung bei der Lösung		
Krystallisirtes oxalsaures Kali . . .	1,18	6,018	6
Krystallisirte Oxalsäure	1,36	6,936	7
Krystallisirtes saures oxalsaures Kali .	2,93	14,892	15
„ vierfach „ „ .	4,84	24,684	25

Ueber die Anwendung des polarisirten Lichtes zur Begründung einer Mechanik der Chemie.

I.

Biot hat in den Jahren 1835, 1836, 1837 die Gesetze der Drehung der Polarisationsebene durch Terpentinöl, Zuckerlösungen, sowie durch Lösungen von Weinsteinsäure in Wasser in verschiedenen Graden der Verdünnung und durch Mischungen dieser Flüssigkeit mit Borsäure studirt. Wenn sich die Abhandlung, welche Biot über diese Gegenstände publicirte, auch nicht durch Reichhaltigkeit der Resultate auszeichnet, so enthält dieselbe auf der anderen Seite eine Menge geistreicher Gesichtspunkte über das Studium der Kräfte, welche bei chemischen Verbindungen thätig sind, so dafs sie in dieser Beziehung für den Chemiker ein vorzügliches Interesse darbietet.

Will man jemals die Gesetze der Mechanik auf die Zustände der Molekularsysteme und diejenige Einwirkung der Molekularkräfte anwenden, welche die chemischen Verbindungen und Zersetzungen bedingen und denselben vorausgehen, so genügt die Kenntnifs der in jedem Falle eingetretenen Zersetzungen eben so wenig, als dem Mathematiker zur Erforschung des Laufes einer Curve die Kenntnifs ihrer besonderen Punkte hinreichen kann. Die resultirenden Verbindungen bezeichnen nach Biot nur gewisse Abschnitte im Spiel der chemischen Kräfte,

das polarisirte Licht aber liefert ein vorzügliches Mittel, den continuirlichen Gang derselben zu studiren.

Die Drehung der Polarisationsebene durch homogene Flüssigkeiten befolgt die beiden Gesetze:

1) Die Gröfse der Drehung für denselben Farbenstrahl, steht im directen einfachen Verhältnifs zur Dicke der Schicht, welche der polarisirte Lichtstrahl durchdringt.

2) Die Drehung der Polarisationsebene für verschiedene Farbenstrahlen, steht im umgekehrten Verhältnifs des Quadrats der jenen Farben zugehörigen Wellenlängen.

Nur die Weinsteinsäure befolgt in Rücksicht der Trennung der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen ein anderes Gesetz, welches durch Aenderung der Temperatur und Gegenwart sonst inactiver Substanzen modificirt wird.

Vor Allem gilt es nun Biot darum, zu zeigen, dafs die Drehung der Polarisationsebene eine eben sowohl den Molekülen inwohnende Eigenschaft sey, als die Schwere, und dafs jene Eigenschaft keineswegs durch eine bestimmte Anordnung der flüssigen Theilchen bedingt ist. Er setzt zu dem Ende eine flüssige Säule von Zuckerlösung oder Terpentin, für welche die Drehung der Polarisationsebene gemessen ist, durch ein Uhrwerk in rasche innere Bewegung. Die Polarisationsebene bleibt dieselbe wie in ruhigem Zustand der Flüssigkeit. Terpentinöl wird warm in ein würfelförmiges Glasgefäfs gegossen und dann nach und nach abgekühlt, so dafs die Masse dickflüssig, zähe, fast fest wird. Bei verschiedenen Temperaturen folgt die Drehung der Polarisationsebene von Strahlen, die man in den verschiedensten Richtungen in den Würfel treten läfst, stets den beiden oben angeführten Gesetzen in aller Schärfe. Es wäre unmöglich, dafs die Erscheinungen in allen Richtungen gleichmäfsig erfolgten, wenn sie nicht auf reinen Molekularwirkungen beruhten.

Nennt man (α) den Ablenkungswinkel, den eine reine ho-

mogene Flüssigkeitssäule von der Höhe 1 und der Dichte 1 für einen bestimmten Strahl giebt, so heifst (α) auch die Intensität der ablenkenden Kraft der Moleküle (oder das *specifische Rotationsvermögen der Flüssigkeit*) und die Ablenkung α bei einer Länge l der Säule und einer Dichte δ der Flüssigkeit ist:

$$\alpha = (\alpha).\ l.\ \delta \quad \text{also } (\alpha) = \frac{\alpha}{l\ .\ \delta}$$

Die Dichte δ einer Flüssigkeit kann durch Erwärmen geändert werden. Die Wärme aber, welche einer Flüssigkeit zugeführt wird, kann, wie sich auch aus Regnault's Arbeit über specifische Wärme ergiebt, auf zwei Arten verwendet werden, entweder nur zur Vergröfserung des Volums, oder es bewirkt ein Antheil die Ausdehnung, ein anderer tritt mit den Molekülen in Verbindung und ändert deren Natur. Versuche mit derselben Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen im Polarisationsapparate können entscheiden, ob der eine oder der andere dieser beide Fällen eingetreten ist, indem, wenn die Wärme nur zur Ausdehnung verwendet wurde, die charakteristische Gröfse (α) unverändert bleiben mufs, während eine Aenderung dieser Gröfse nur in einer Aenderung der Natur der Moleküle ihren Grund haben kann. Sind α' und α die den Dichten δ' und δ entsprechenden Ablenkungen, so hat man:

$$\alpha = (\alpha)\ l.\ \delta' \quad ; \quad \alpha = (\alpha)\ l\ \delta;$$

also:

$$\frac{\alpha' - \alpha}{\alpha} = \frac{\delta' - \delta}{\delta.}$$

Eine Säule von Terpentinöl von $146\frac{1}{4}^{mm}$ Länge lenkte bei $7^{\circ},5$ C den zwischen blau und violett liegenden, sehr charakteristischen Farbenstrahl um — 55° ab.

Auf 50° erwärmt, war die Ablenkung nur noch — 53°, und sie stieg wieder auf — 55°, nachdem das Terpentinöl seine frühere Temperatur wieder angenommen hatte. Da diese Flüs-

sigkeit für eine Temperaturerhöhung von 0° — 100° um $^1/_4$ ihrer Dichte abnimmt, so hat man hier

$$\frac{\alpha' - \alpha}{\alpha} = \frac{\delta' - \delta}{\delta} = \frac{1}{28}$$

was beweist, dafs durch Zuführung von Wärme die Natur der Moleküle nicht geändert wurde. Das Terpentinöl behielt sogar in Dampfgestalt dieselbe specifische Drehkraft. Weinsteinsäure dagegen zeigt bei erhöhter Temperatur, anstatt, wie man erwarten könnte, eine geringere, vielmehr eine erhöhte ablenkende Kraft; was offenbar beweist, dafs die Natur der Moleküle der Weinsteinsäure bei Erhöhung der Temperatur eine Aenderung erleiden.

Man kann auch die Dichte einer optisch-wirksamen Flüssigkeit dadurch ändern, dafs man sie mit einer anderen optisch-unwirksamen Flüssigkeit vermischt. Alle folgenden Betrachtungen werden sich auf solche Mischungen beziehen, wefshalb nun die Formeln, welche in den einzelnen Fällen, die hier eintreten können, zur Anwendung kommen, vorläufig entwickelt werden sollen.

Uebt die optisch-unwirksame Flüssigkeit auf die wirksame durchaus keinen weiteren Einflufs, als dafs sie die Moleküle derselben von einander entfernt, so ist die früher entwickelte Formel brauchbar, wenn man in jedem Falle die wirkliche Länge der Säule l auf die wirksame Länge l' reducirt. Ist P die Gewichtsmenge der wirksamen, E die der unwirksamen Flüssigkeit, so hat man

$$\frac{l'}{l} = \frac{P}{P + E} \text{ also } (\alpha) = \frac{\alpha\,(P + E)}{P.\ l.\ \delta,}$$

wo auf der linken Seite nur Gröfsen vorkommen, welche der Versuch unmittelbar ergiebt. Bleibt (α) bei verschiedenen Werthen von E constant, so ist diefs gerade ein Beweis dafür, dafs die unwirksame Flüssigkeit dieselbe Rolle spielt wie die Wärme, welche einer flüssigen Terpentinsäule zugeführt wird, nämlich,

dafs sie nur verdünnt, ohne die Natur der Moleküle zu ändern. Biot hat sich durch Versuche überzeugt, dafs dieser Fall eintritt, wenn man Terpentinöl durch farbloses Olivenöl verdünnt.

Mischt man zu der Gewichtsmenge $P_{,}$ einer wirksamen Flüssigkeit, von der Dichte S, eine Menge P_2 einer andern wirksamen Flüssigkeit von der Dichte δ_2, und sind die specifischen Drehkräfte $(\alpha_{,})$ und (α_2), die Länge der ganzen Säule aber L, ihre Dichte δ, so sind die reducirte Längen für die einzelnen Flüssigkeiten:

$$l' = \frac{P_{,}}{P_{,}+P_2} L, \quad l'' = \frac{P_2}{P_{,}+P_2} L,$$

demnach die Totalablenkung, die man erhält, wenn die Flüssigkeitsmoleküle *in keiner Weise aufeinander einwirken*

$$\alpha = (\alpha.) \frac{P_{,}}{P_{,}+P_2} L.d + (\alpha_2) \frac{P_2}{P_{,}+P_2} L.\delta.$$

Man hat aber weiter:

$$(\alpha_{,}) = \frac{\alpha_{,}}{l.\delta_{,}} \quad (\alpha_2) = \frac{\alpha_2}{l.\delta_2}$$

und wenn man diese Werthe einsetzt und die Volume der Flüssigkeiten mit $V_{,}$ und V_2 bezeichnet:

$$\frac{\alpha\,(P_{,} + P_2)\,l}{L.\delta} = \alpha_{,} \frac{P_{,}}{\delta_{,}} + \alpha_2 \frac{P_2}{\delta_2} = \alpha_{,} V_{,} + \alpha_2 V_2.$$

Soll α Null seyn, so mufs $\alpha_{,} V_{,} + \alpha_2 V_2 = 0$ seyn, d. h. es müssen beide Flüssigkeiten Ablenkungen in entgegengesetztem Sinne zeigen und in Volumverhältnissen gemischt werden, die der Gröfse jener Ablenkungen umgekehrt proportionirt sind. Biot erhielt eine solche Compensation mit Terpentinöl und Citronenöl für den rothen Strahl. Zu gleicher Zeit aber war die Compensation für die übrigen Farbenstrahlen nicht vollkommen, was beweist, dafs das zweite der oben (pag. 187) für die Drehung der Polarisationsebene ausgesprochene Gesetz nicht in voller Strenge auf alle optisch-wirksame Mittel Anwendung findet, so das hier

ein vollständiger Achromatismus eben so wenig zu erreichen ist, wie bei der Aufhebung der gewöhnlichen Farbenzerstreuung.

Uebrigens kann man es nur als einen besonderen Fall betrachten, wenn eine zu einer optisch-wirksamen Flüssigkeit zugesetzte unwirksame, auf die Moleküle jener gar keine Einwirkung äufsert. Es können sich im Allgemeinen eine oder mehre Verbindungen in bestimmten Verhältnissen bilden, jedoch so, wenn noch weitere Mengen der zweiten Flüssigkeit von einem gewissen Punkte an zugesetzt werden, diese nur noch als Verdünnungsmittel wirken. Gerade die optischen Versuche geben über die Natur dieser inneren Zustände der Flüssigkeiten erwünschte Aufschlüsse, wie aus dem Folgenden erhellen wird.

Es ist vorerst klar, dafs in einer Mischung mehr von der unwirksamen Flüssigkeit vorhanden seyn kann, als nöthig ist, eine gewisse Verbindung mit den anderen Elementen herzustellen, oder dafs der Punkt der Sättigung gerade eingetreten oder dafs derselbe noch nicht erreicht seyn kann.

A. Uebersättigung oder Sättigung. Es sind hier zwei Fälle zu unterscheiden:

1) Die Moleküle beider Flüssigkeiten gehen gar keine Verbindung ein. Es wird sich diefs durch die vollständige Unveränderlichkeit der oben entwickelten Function:

$$(\alpha) = \frac{\alpha\,(P + E)}{P\,l\,\delta}$$

bei verschiedenen Werthen von E, also auch von δ zu erkennen geben. (α) wird sogar von der Natur der zweiten Flüssigkeit unabhängig seyn, wenn diese anders den angeforderten Bedingungen entspricht.

2) Es finden eine oder mehre Verbindungen in bestimmten Verhältnissen zwischen beiden Flüssigkeiten statt. Da die unwirksame aber schon im Ueberschufs vorhanden ist, so wird

(α) für jede weiter zugesetzte Quantität constant bleiben müssen. Keineswegs aber wird (α) denselben Werth behalten können, wenn man die unwirksame Flüssigkeit durch eine andere ersetzt, weil dann Verbindungen von ganz veränderter Natur auftreten.

B. Der Punkt der Sättigung ist noch nicht erreicht. Hier unterscheidet man drei besondere Fälle, welche übrigens die Veränderlichkeit des Werthes der charakteristischen Funktion

$$\frac{\alpha\ (P + E)}{P\,.\,l.\,\delta}$$

mit einander gemein haben:

1) Die ganze Menge der unwirksamen Flüssigkeit vertheilt sich gleichmäfsig an die Moleküle der optisch-wirksamen. In diesem Fall wird die Function

$$(\alpha) = \frac{\alpha\ (P + E)}{P.\,l.\,\delta}$$

für jeden anderen Werth von E ebenfalls ihren Werth ändern, und (α) für verschiedene inactive Flüssigkeiten verschieden seyn.

2) Das ganze Gewicht P der vorhandenen wirksamen Flüssigkeit theilt sich in zwei Theile, deren einer $P_{,}$ mit der vorhandenen inactiven Masse eine Verbindung in dem Verhältnifs eingeht, dafs $E = n\ P_{,}$, während der zweite Theil P_2 in dieser Verbindung frei suspendirt bleibt. Ist $(\alpha_{,})$ das specifische Rotationsvermögen der Verbindung, (α) das des einfachen Körpers, δ die Dichte der ganzen Mischung, so ist die Totalablenkung:

$$\alpha = (\alpha_{,})\ \frac{P_{,} + n\ P_{,}}{P + E}.\ l\,.\,\delta + (\alpha)\ \frac{P_2}{P + E}\ l\,.\,\delta$$

gleich der Summe der beiden Körpern zukommenden partiellen Ablenkungen, also weil

$$P_{,} = \frac{E}{n}\ ;\ P_2 = P - \frac{E}{n}$$

ist, so hat man:

$$\frac{\alpha\,(P + E)}{P.1.\delta} = (\alpha) + \frac{[(n + 1)\,(\alpha_{,}) - (\alpha)]}{n} \cdot \frac{E}{P}.$$

Man sieht, dafs man in diesem Falle die Werthe der charakteristischen Function als Ordinaten der verschiedenen Punkte einer *Geraden* betrachten kann, für welche die Werthe des Verhältnisses $\frac{E}{P}$ die Abscissen abgeben. Die Neigung der Geraden gegen die Abscissenachse hängt von der Natur der inactiven Flüssigkeiten ab, während der Durchschnittspunkt mit der Ordinatenachse für alle Grade derselbe seyn mufs, da man auf den Werth (α) immer dann zurückkommen mufs, wenn $E = 0$, oder wenn die wirksame Flüssigkeit rein genommen wird.

Wenn $E = n\,P$, also der Punkt der vollkommen Sättigung erreicht ist, so wird

$$\frac{\alpha\,(P + E)}{P\,1\,\delta} = (n + 1)\,(\alpha_{,})$$

also die Gerade parallel mit der Abscissenachse. Es ist der Fall A, 2.

3. Es geht P mit E eine oder mehre Verbindungen ein, die bestehen, bis das Verhältnifs $\frac{E}{P}$ eine gewisse Grenze überschreitet, wo dann plötzlich eine oder mehre Verbindungen sich bilden bis zu einer zweiten Grenze von $\frac{E}{P}$ u. s. f. Dieser Fall wird sich dadurch zu erkennen geben, dafs die charakteristische Funktion

$$\frac{\alpha\,(P + E)}{P\,1\,\delta}$$

innerhalb gewisser Grenzen constant bleibt, dann sich plötzlich ändert u. s. f.

Unter diesen fünf Fällen ist nur der dritte nicht auffallend charakterisirt durch das besondere Verhalten der Funktion

$$\frac{\alpha\,(P + E)}{P\,l\,\delta},$$

so dafs man auf das Vorhandenseyn desselben vorzüglich aus dem Fehlen der Charaktere für die vier übrigen Fälle zu schliefsen hat.

Die vorausgehenden theoretischen Betrachtungen, welche im Folgenden auf einige Versuchsreihen Anwendung finden sollen, setzen wesentlich voraus, dafs die Drehung der Polarisationsebene durch die einzelnen Moleküle, nicht aber durch die Art ihrer Gruppirung zu gröfseren Massetheilen hervorgerufen werde. Diese Betrachtungen finden daher keine Anwendung auf die Rotationserscheinungen, welche der Bergkrystall zeigt. Geht ein polarisirter Strahl senkrecht durch eine Platte, die normal auf die Achse des Krystalls geschnitten ist, so findet man zwar die Ablenkungen der Polarisationsebene proportional der Dicke der Platte und die Zerstreuung der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen im umgekehrten Verhältnifs des Quadrates der Wellenlängen, in so fern also die Erscheinungen ganz mit denen übereinstimmend, welche optisch-wirksame Flüssigkeiten zeigen. Sollte man aber annehmen, dafs die Erscheinungen im Bergkrystall durch die Wirkung der einzelnen Moleküle erzeugt würden, so müfste die Kieselsäure im gelösten Zustande sich noch ebenfalls optisch-wirksam zeigen, was keineswegs der Fall ist, so wie es auch mehre feste Quarze giebt, wie den Opal, Tabascheer, den Opalquarz von Mexico, welche in vollkommen durchsichtigen Exemplaren keine Spur einer drehenden Kraft zeigen. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die Rotationserscheinungen im Quarz allein in der Art ihre Entstehung finden, wie die Theilchen bei der Krystallisation sich anordnen. Es zeigen diese Krystalle beim Zerbrechen eine schraubenförmige Anordnung der Theile, die in links- und rechtsdrehenden Krystallen ebenfalls entgegengesetzter Art ist und auch die von Herschel entdeckten kleinen Abstumpfungsflächen, welche die optische

Natur des Krystalles aus dem blofsen Ansehen errathen lassen, unterstützen diese Ansicht. Noch mehr wird dieselbe dadurch befestigt, dafs die Rotationserscheinungen, welche nach den früher angeführten Versuchen Biot's bei Flüssigkeiten in jeder Richtung gleich bleiben, bei Quarzplatten ganz aufhören oder durch die Erscheinung der doppelten Brechung aufgehoben werden, wenn man das polarisirte Licht unter einer grofsen Neigung gegen die Achse durch die Quarzplatte gehen läfst.

Wie aber ganz dieselben Rotationserscheinungen auf die mannigfaltigste Weise hervorgebracht werden können, hat Fresnel bewiesen, indem er dieselben durch ein Gypsblättchen hervorbrachte, welches zwischen zwei Glimmerblättchen von ¼ Wellenlänge oder zwei Glasparallelopipeden in den Polarisationsapparat gestellt wurde.

Als ein Beispiel, wie die oben gegebenen Formeln auf feste Körper Anwendung finden können, diene der folgende Versuch. Krystallinischer Zucker wurde in sehr wenig Wasser aufgelöst, und nachdem etwas Essigsäure zugesetzt war, am Feuer zu einer Dicke eingedampft, dafs die daraus gezogenen Fäden sogleich fest wurden. Der Syrup ward alsdann in sehr dünne, auf kalten Steinen liegende metallische Rahmen gegossen, so dafs man nach der Erkaltung durchsichtige Platten von schwachgelblicher Färbung erhielt. Die drehende Kraft derselben wirkte noch in demselben Sinn als die der Zuckerauflösung, und die Ablenkungen waren proportional der Dicke der Schichte. Die Dichte der Masse wurde = 1,5092 gefunden und ein Versuch, angestellt mit einer Schichte von 100^{mm} Dicke, gab für den rothen Strahl:

$$(\alpha)\, r = \frac{\alpha_{\prime}}{l.\,\delta} = +\, 42^{\circ},568.$$

Wurde derselbe Zucker in Wasser aufgelöst, so dafs die Auflösung 0,50075 ihres Gewichtes Zucker enthielt, so hatte

dieselbe eine Dichte = 1,22676. Eine Schichte von 100mm Dicke gab für den rothen Strahl

$$(\alpha)r = \frac{\alpha\ (P + E)}{P\ l\ \delta} = +\ 44^{\circ},359.$$

Betrachtet man diese Resultate als genau, so ergiebt sich daraus, dafs der Zucker sich mit einer geringen Menge Wasser, worin er sich auflöst, verbindet und diesem Drehungskraft mittheilt. Es wird dieser Schlufs durch die Beobachtung unterstützt, dafs die geschmolzene Zuckermasse aus der Luft begierig Wasser anzieht.

Eine Auflösung von krystallisirtem, noch nicht geschmolzenem Zucker, gab die specifische Rotationskraft:

$$(\alpha)r = +\ 54^{\circ},762.$$

Man sieht hieraus, dafs durch das Erhitzen ein Theil des Zuckers seine Drehkraft verliert, so dafs in den erhaltenen Platten nur noch 81 pC. der ganzen Masse thätig waren. Eine Behandlung mit Salzsäure gab die Veränderung zu erkennen, die mit einem Theil des Zuckers vorgegangen war. Auch hat Mitscherlich gefunden, dafs Zucker, der in einem Zinkbade auf 160° erhitzt wird, sich in einen durchsichtigen, optisch ganz unwirksamen Körper umwandelt.

II.

Wenn bei dem Zusammenmischen von Flüssigkeiten Aenderungen in der Constitution der Moleküle vorgehen, so werden diese meist, wenn auch nicht immer, von Ausdehnung oder Zusammenziehungen der flüssigen Masse begleitet seyn, so dafs die unter den gewöhnlichen Voraussetzungen berechnete Dichte mit der beobachteten nicht übereinstimmt.

Es seyen P_1 und P_2 die Gewichtsmengen δ_1 und δ_2 die Dichten zweier zusammengemischten Flüssigkeiten und δ die Dichte der Mischung, so ist, wenn weder Verdichtung noch Verdünnung bei der Mischung eintritt:

$$\frac{P_{,} + P_{2}}{\delta} = \frac{P_{,}}{\delta_{,}} + \frac{P_{2}}{\delta_{2}}$$

Setzt man $\frac{P_{,}}{P_{,}+P_{2}} = \varepsilon$, so ist $\frac{P_{2}}{P_{,}+P_{2}} = 1 - \varepsilon$ also

$$\frac{1}{\delta} = \frac{\varepsilon}{\delta_{,}} + \frac{(1-\varepsilon)}{\delta_{2}}$$

Es schien Biot nun interessant, die Anzeigen, welche die Abweichungen der wirklichen Dichte von der nach dieser Formel berechneten Dichte δ, über den inneren molekularen Zustand der Flüssigkeiten liefern, mit denjenigen zu vergleichen, welche die optischen Versuche an die Hand geben. — Er wählte hierzu Zuckerauflösungen, die er mit immer neuen Quantitäten Wasser verdünnte. Hierfür ist $\delta_{2} = 1$, also

$$\frac{1}{\delta} = \frac{\varepsilon}{\delta_{,}} + 1 - \varepsilon.$$

Die Beobachtungen wurden indessen bei Temperaturen angestellt, bei welchen die Gröfse $\delta_{,}$ welche die Dichte des reinen *flüssigen* Zuckers vorstellt, nicht beobachtet werden kann Man hat aber aus zwei Beobachtungen :

$$\frac{1}{\delta'} = \frac{\varepsilon'}{\delta_{,}} + 1 - \varepsilon, \text{ und } \frac{1}{\delta''} = \frac{\varepsilon''}{\delta_{,}} + 1 - \varepsilon''$$

und hieraus, wenn man $\delta_{,}$ eliminirt

$$\frac{\varepsilon'}{\delta''} = \frac{\varepsilon''}{\delta'} + \varepsilon' - \varepsilon''$$

so dafs man aus einer gemessenen Dichte δ' und den bekannten Gewichtsmengen ε' und ε'' die übrigen Dichten δ'', und aus einer der beiden obigen Gleichungen auch die Dichte $\delta_{,}$ des flüssigen Zuckers bei der Temperatur des Versuchs finden kann. Die Versuche ergaben :

Gewichtsmenge des festen Zuckers in der Mischung $= \varepsilon$	Temperatur.	Dichte Beobachtete $= \delta$	Berechnete Dichte unter d. Annahme d. Mischung ohne Verdichtung.	Ueberschufs der beobachteten Dichte.	Dichte des reinen flüssigen Zuckers bei d. Temp. des Versuchs.
0,65064	+ 23°,75	1,31141			1,57472
0,50055	+ 23,75	1,23109	1,22352	+ 0,00757	1,6003
0,24999	+ 23,75	1,10525	1,10056	+ 0,00469	1,61618
0,571481	+ 18,00	1,26933	1,26353	+ 0,00580	1,59052

Ganz in Uebereinstimmung mit der oben gefundenen Zunahme des Werthes der charakteristischen Funktion $\frac{\alpha\ (P + E)}{P\ .\ l\ .\ \delta}$ zeigt sich auch hier ein Ueberschufs der beobachteten Dichte über die berechnete. Eine andere Versuchsreihe ergab:

Gewichtsmenge des Zuckers $= \varepsilon$	Temperatur.	Beobachtete Dichten.	Berechnete Dichten.	Ueberschufs der beobachteten Dichten.
1,000000	+ 13°	1,309733		
0,829083	+ 13°	1,246490	1,24377	+ 0,00272
0,540603	+ 13°	1,182350	1,17854	+ 0,00381
0,517879	+ 13°	1,143310	1,13965	+ 0,00375

also auch hier stets eine gröfsere beobachtete Dichte. — Die Dichte des festen Candiszuckers wurde = 1,58933 gefunden, welche Zahl nahe genug mit den oben gefundenen Werthen übereinstimmt. — Für Mischungen von Weinsteinsäure, *Wasser* und Schwefelsäure gaben die Untersuchungen der Dichtigkeiten und die optische Probe vollkommen übereinstimmende Resultate, nämlich dafs in diesem Falle keine molekularen Veränderungen vorgehen. Man bereitete erst eine derartige Mischung und setzte dann Schwefelsäure in der Art zu, dafs das Verhältnifs von wasserfreier Schwefelsäure und Wasser in der Mischung stets dasselbe blieb. Bezeichnet man nun mit ε die Gewichtsantheile

der anfänglichen Mischung, welche bei der spätern Verdünnung vorhanden waren und berechnet die Dichten nach der Formel

$$\frac{1}{\delta} = \frac{\varepsilon}{\delta_{\prime}} + \frac{1-\varepsilon}{\delta_2}$$

wo hier $\delta_{\prime}$ und δ_2 leicht bestimmbare Gröfsen sind.

Gewichtsmenge der vorh. anfängl. Mischung ε.	Temperatur C.	Beobachtete Dichte.	berechnete Dichte.	Unterschied.
1,000000	13°,5	1,25895		
0,802047	13,0	1,24843	1,24715	+ 0,00128
0,608232	13,0	1,23703	1,23580	+ 0,00123

Die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Dichten können hier völlig für Null gelten, wie auch die charakterische Funktion $\frac{\alpha\,(P + E)}{P_{\prime}\,l\,\delta}$ ganz constant bleibt.

Als ein Beispiel einer Flüssigkeit, in welcher die Aenderungen der optischen Function, sowohl dem Werthe als selbst dem Zeichen nach, die bedeutendsten Modificationen des Molecularzustandes anzeigen, ohne dafs die Dichten irgend etwas der Art andeuten, dient die folgende Versuchsreihe, welche mit einer Lösung von weinsaurer Thonerde in verschiedenen Graden der Verdünnung angestellt wurde.

Gewichtsmenge der anfänglichen Lösung ε	Temperatur	Beobachtete Dichte	Berechnete Dichte	Ueberschufs der beobacht. Dichte	Sinn der Drehung der Polarisationsebne.
1,00000	+ 14°	1,4771			stark links
0,50261	+ 14°	1,06990	1,06916	+0,00074	schwach rechts
0,25195	+ 15°	1,03467	1,03351	+0,00116	stärker „
0,13064	+ 13°	1,01803	1,01710	+0,00093	stärker „

B i o t fand, dafs die Dichten einer Auflösung von Weinsteinsäure in Wasser ein hyperbolisches Gesetz befolgen, so dafs wenn y den Procentgehalt einer Auflösung an Weinsteinsäure, x den Ueberschufs der Dichte über die Einheit in Tau-

sendteln bedeuten, als Gleichung, welche jenes Gesetz ausdrückt,

$$x = \frac{ay}{y-b}$$

besteht, worin für *eine Temperatur von* 6,8°

$$a = -\ 1380{,}875,\ b = +\ 302{,}7003$$

welche beide Constanten mit der Temperatur wachsen. — Es ist aber, wenn wir die früher gebrauchte Bezeichnung brauchen wollen, $x = 1000\ (\delta - 1)$; $y = 100\ \varepsilon$, also

$$\delta = 1 + \frac{\frac{1}{10}\ a\varepsilon}{100\ \varepsilon - b}$$

Die Dichte $\delta_{,}$ für die reine Weinsteinsäure erhält man für $\varepsilon = 1$,

$$\delta_{,} = 1 + \frac{\frac{1}{10}\ a}{100 - b}$$

und wenn man a mit Hülfe dieser Gleichung eliminirt, erhält man die wahre (hyperbolische) Dichte δ_h für irgend ein ε

$$\delta_h = \delta_{,} + \frac{b\ (1-\varepsilon)\ (\delta_{,}-1)}{100\ \varepsilon - b}$$

Nennt man δ_m die Dichte, welche einer solchen Auflösung zukäme, unter der Voraussetzung einfacher Mischung ohne Verdichtung und Verdünnung, so ist

$$\delta_m = \frac{\delta_{,}}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\delta_{,}} = \delta_{,} - \frac{(1-\varepsilon)\ \delta_{,}\ (\delta_{,}-1)}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\ \delta_{,}}$$

also

$$\delta_h - \delta_m = \frac{(1-\varepsilon)\ \varepsilon\ (\delta_{,}-1)\ (100+a')}{(100\ \varepsilon - b)\ [2 + (1-\varepsilon)\ \delta_{,}]}$$

Dieser Unterschied $\delta_h - \delta_m$ bleibt immer positiv und wird nur Null an den beiden Grenzen $\varepsilon = 1$ und $\varepsilon = 0$, d. h. für reine Weinsteinsäure und reines Wasser.

Einen gröfsten Werth erhält die Differenz (für die Temperatur von 6,8°) bei einem Werth $\varepsilon = 0{,}61318$, welche Grenze aber chemisch unerreichbar ist, indem eine stark gesättigte Auflösung bei 6,8° nicht erhalten werden kann.

III.

Dieselbe Reihe von Weinsteinsäurelösungen von verschiedenem Grade der Verdünnung wurde nun auch der optischen Probe unterworfen und mit einem kupferhaltigen Glase, welches nur die rothen Strahlen durchliefs, die Gröfse der Drehung der Polarisationsebene beobachtet. Biot fand zwar, dafs, wenn ε den Bruchtheil Säure, e den Antheil Wasser in der Gewichtseinheit der Lösung vorstellt, das Gesetz, wonach die charakteristische Funktion

$$(\alpha) = \frac{\alpha\ (P + E)}{Pl\delta}$$

zunimmt, durch eine lineare Beziehung $(\alpha) = A + B\ .\ e$, worin für $+\ 12{,}68^{\circ}$ $A = 1{,}17987$, $B = +\ 14{,}3154$ darstellbar sey. Er glaubte jedoch dem hyperbolischen Ausdruck, den die Beobachtungen eben so gut befriedigten, der gröfsern Allgemeinheit wegen, den Vorzug geben zu müssen, so dafs

$$(\alpha) = A + \frac{B\ .\ e}{e + C}.$$

Die beiden Grenzwerthe $e = o$ und $e = 1$, so wie eine damit combinirte dritte Beobachtung gaben

$$A = -\ 1{,}55526;\ B = +\ 226{,}3727;\ C = +\ 14{,}4455,$$

so dafs die Gleichung, welche das Gesetz der Ablenkungen ausdrückt, die folgende ist:

$$(\alpha) = -\ 155526 + \frac{15{,}67075\ .\ e}{1 + 0{,}069225\ e}$$

Hält man dieses Gesetz mit den Charakteren zusammen welche im ersten Abschnitte für die verschiedenen inneren molecularen Zustände der Flüssigkeiten aufgestellt wurden, so ergiebt sich, dafs nur der Fall B, 1 hier angenommen werden kann. Es folgt hieraus, dafs jede neue Quantität Wasser, welche einer Lösung von Weinsteinsäure zugefügt wird, *sich gleichmäfsig an alle Moleküle der Säure vertheilt*, *ohne dafs jemals der Sättigungspunkt erreicht wird.* Ganz derselbe Schlufs mufste aus

dem oben entwickelten Verhalten der Dichtigkeiten gezogen werden. Da die Lösungen hiernach stets homogene Flüssigkeiten sind, so ist für jede derselben der Ausdruck $\frac{\alpha}{\varepsilon\, l\, \delta}$ für das specifische Rotationsvermögen anzuwenden. Verbindet man diesen oder den gleichbedeutenden Ausdruck $(\alpha) = \frac{\alpha}{l\,\delta\,(1-e)}$ wo $\varepsilon + e = 1$ mit der Gleichung $(\alpha) = A + B \cdot e$, so erhält man in der Gleichung

$$\frac{\alpha}{l\,\delta} = A + (B - A)\, e - B \cdot e^2$$

die Funktionsform für die wirklichen Ablenkungen, die bei verschiedenen Graden der Verdünnung beobachtet werden. Man sieht, dafs sie durch die Ordinaten einer Parabel vorgestellt werden können, deren Abscissen die Werthe von e sind, deren Hauptachse parallel mit der Achse der Ordinaten geht, in einem Abstand $\frac{B-A}{2\,B}$ von derselben. Diese Gröfse drückt also die Wassermenge aus, welche die gröfste Ablenkung liefert $= \frac{(A+B)^2}{4\,B}$, wo also Wasser und Säure im Verhältnifs $\frac{B-A}{B+A}$ vorhanden sind. — Bei 23° ungefähr tritt die gröfste Ablenkung bei gleichen Antheilen Wasser und Säure ein, weil für diese Temperatur A Null wird. Ueber 23° bedarf es hierzu mehr Säure als Wasser, unter 23° verhält es sich umgekehrt.

Jedenfalls ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dafs, wie wenig Säure auch mit einer gewissen Menge Wasser zusammentritt, diese sich doch an alle Moleküle der Säure gleichmäfsig vertheilt, und von derselben ein Rotationsvermögen erhält, welches es vorher nicht besafs. Man kann sich vorstellen, dafs eine solche Einwirkung ähnlich der eines Magnets auf ein Stück weichen Eisens ist.

IV.

Die Frage, ob die Weinseinsäure mit einer Lösung von Borsäure chemische Verbindungen eingehe, wird nach **Biot's**

Ansicht durch die optischen Versuche vollständig beantwortet. Sicher ist, dafs die Einwirkung der Weinsteinsäurelösung auf das polarisirte Licht durch einen Zusatz von Borsäure bedeutend erhöht wird, so dafs ein Gehalt von $^2/_{1000}$ des Gewichts an Borsäure durch die stärkere Drehung der Polarisationsebene schon sicher angezeigt wird. — Ein etwas stärkerer Gehalt führt die optischen Erscheinungen auf das oben erwähnte zweite Gesetz zurück, wonach die Drehung der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen sich umgekehrt wie die Quadrate der Wellenlängen verhält, während die reinen Lösungen von Weinsteinsäure jenem Gesetze durchaus nicht folgen.

Biot machte eine Reihe von Versuchen, mit Mischungen, in welchen das Verhältnifs von Weinsteinsäure und Wasser constant blieb, während nur der Gehalt an Borsäure variabel war, die übrigens, was bei allen diesen Versuchen Grundbedingung ist, *bei derselben Temperatur* angestellt wurden. — Ist ε der Gehalt der Gewichtseinheit der Mischung an Weinsteinsäure, e der an Wasser, β der an Borsäure, l die Höhe der Säule, δ die Dichte der Mischung, α die beobachtete Ablenkung, und setzt man

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l \cdot \varepsilon \cdot \delta}$$

so hat man

$$(\alpha) = A + \frac{B \cdot \beta}{\beta + C}$$

für den Ausdruck des physikalischen Gesetzes, welchem die Ablenkungen folgen. A, B, C sind constante Coefficienten, welche mit dem Werthe des Verhältnisses $\frac{e}{\varepsilon}$ sich ändern. A drückt den Werth von (α) für den Fall aus, dafs $\beta = o$ ist, könnte also aus den sub III. erhaltenen Resultaten entnommen werden. Man zog es jedoch vor, A aus andern Versuchen, bei welchen

Borsäure mit in die Mischung einging, zu bestimmen, um in der Vergleichung mit den frühern Resultaten eine Controle zu haben. — Das Gesetz wird graphisch durch eine Hyperbel dargestellt, deren Asymptoten parallel mit den Achsen der (α) und β sind. Der Scheitel hat die Abscisse $\beta = - C + \sqrt{BC}$ und die Ordinate $(\alpha) = A + B - \sqrt{BC}$ und der Mittelpunkt die Abscisse $- C$ und die Ordinate $(\alpha) = A + B$. Uebrigens läfst sich nur ein kleines Stück der Hyperbel physisch realisiren, von $\beta = 0$ bis nicht ganz zum Scheitel der Hyperbel. Die Grenze $\beta = 1$ läfst sich bei Weitem nicht erreichen. Die Hyperbel nähert sich um so mehr einer Geraden, je näher das Verhältnifs $\frac{e}{\varepsilon}$ der Einheit kommt. Drei Beobachtungsreihen gaben die folgenden Resultate :

Verhältnifs $\frac{e}{\varepsilon}$	Coefficienten der gleichseitigen Hyperbel			Mittlere Temperatur
	A	B	C	
1,036666	7,2661°	143,44690°	0,28093240	+ 23,8°
3,000000	9,5830	70,32000	0,07538665	23,4°
5,000000	10,3336	51,88556	0,034308553	21,5°

Wir folgen Biot nicht in alle theoretischen Betrachtungen, die er an die für diese ternären Verbindungen erhaltenen Resultate knüpft und es mag genügen, hier die Gesichtspunkte angedeutet zu haben, aus welchen sich die Versuche mit polarisirtem Licht für die Erforschung der molekularen Zustände flüssiger Körper als nützlich darstellen. — Am Schlusse seiner Abhandlung macht Biot noch darauf aufmerksam, dafs die optischen Versuche über die Natur der aus den Pflanzenzellen extrahirten Substanzen zuerst Licht verbreitet hätten, sowie auch die Drehungserscheinungen zu einer guten Diagnose des süfsen Harnflusses (diabète sucré) dienten. Es ist mithin ohne Zwei-

fel wünschenswerth, dafs die Anwendung des Polarisationsapparates bei den Chemikern immer mehr Eingang findet *).

Ueber Photographie.

(Annal. de Chim. et de Phys. Tom. XI.)

Nach den bisher bekannten Methoden des Präparirens Daguerrischer Platten waren diese empfindlich genug, um sehr rasch Bilder von grofser Feinheit zu liefern. Die empfindliche Schichte war aber zu dünn, um eine so reiche Abstufung von Farben aufzunehmen, wie sie die Natur darbietet und wie sie erfordert wird, um den ebenen Abbildungen den plastischen Charakter zu verleihen.

Daguerre beseitigt diesen Mangel dadurch, dafs er mehre Metalle über einander auf die Platte bringt, sie durch Reiben in feines Pulver verwandelt, die Zwischenräume zwischen den Theilchen ansäuert und dadurch einen galvanischen Prozefs hervorruft, welcher die Anwendung einer weit dickern Jodschicht erlaubt, ohne dafs man die Einwirkung des durch das Licht in der Camera obscura freigemachten Jodes zu fürchten hätte. Die neue Combination, die man anwendet und welche aus mehren Metalljodiden besteht, liefert eine empfindliche Schicht, welche gleichzeitig alle Tonstärken in sich aufnimmt, und so in sehr kurzer Zeit alle Mitteltinten der Natur mit ihrer eigenthümlichen Durchsichtigkeit wiedergiebt.

Durch Hinzufügung des Goldes zu den Anfangs gebrauchten Metallen ist insbesondere die Schwierigkeit gehoben worden, welche in der Anwendung des Broms als beschleunigender Sub-

*) Mechanikus Fuhr in Giefsen hat Polarisationsapparate vorräthig, die zur Untersuchung von Flüssigkeiten besonders bequem eingerichtet worden sind.

stanz lag, indem seither nur die geübtesten Arbeiter das Brom anzuwenden wufsten und selbst diese nicht immer mit gleichem Glück. Diese Unsicherheit ist nun verschwunden, freilich auf Kosten der Einfachheit des ganzen Verfahrens, was übrigens keinen Einwand gegen dasselbe abgeben kann, da man sich glücklich schätzen mufs, um diesen Preis gute Resultate zu erhalten. Zudem bietet die galvanische Zubereitung der Platte keine Schwierigkeit. Die Operation besteht aus zwei Hauptheilen, deren erster lange voraus vorgenommen und als zur Fabrikation der Platte gehörig betrachtet werden kann. Ist diese Operation für eine Platte einmal vollendet, so kann sie für viele Bilder benutzt werden.

Angabe der neuen Substanzen.

1) Wässrige Lösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat). 2) Lösung von Quecksilbercyanid. 3) Weifses, mit Salpetersäure angesäuertes Steinöl. 4) Lösung von Gold- und Platinchlorid.

Zubereitung dieser Substanzen.

1) *Wässrige Lösung des Quecksilberchlorids.* Fünf Decigrammes Quecksilberchlorid werden in 700 Grammes destillirten Wassers gelöst.

2) *Lösung von Quecksilbercyanid.* Man sättigt eine Flasche voll destillirten Wassers mit Quecksilbercyanid, giefst ein beliebiges Volum davon ab und verdünnt es mit einem gleichen Volum Wasser.

3) *Weifses gesäuertes Steinöl* *). Man säuert dieses Oel, indem man $^1/_{10}$ seines Volums reine Salpetersäure zugiefst

*) Das beste Steinöl hat einen gelbgrünen Ton und zeigt unter verschiedenen Winkeln azurblaue Reflexe. Es ist dieses Oel den fetten Oelen vorzuziehen, weil es, wenn auch stark gesäuert, doch klar bleibt.

und es wenigstens 48 Stunden stehen läfst, indem man noch dafür sorgt, es bisweilen umzuschütteln. Man giefst nun das Oel ab, das jetzt Lackmuspapier stark röthet. Es ist zwar ein wenig gefärbt, aber doch klar.

4. *Lösung des Gold- und Platinchlorids.* Am einfachsten wählt man als Ausgangspunkt das gewöhnliche Goldchlorid, welches zum Fixiren der Bilder dient. Dieses besteht bekanntlich aus 1 Grm. Goldchlorid und 4 Grm. unterschwefligsauren Natrons auf 1 Liter destillirten Wassers. — Was das Platinchlorid betrifft, so löst man davon $2^1/_2$ Decigrammes in 3 Liter destillirten Wassers auf. Alsdann mischt man die beiden Lösungen in gleichen Mengen.

Das Verfahren selbst. Erste Zubereitung der Platte.

Um im Folgenden kürzer seyn zu können, erhalten die Substanzen abgekürzte Namen. Man bezeichnet die wässrige Lösung des Quecksilberchlorids mit *Sublimat*, die Lösung des Quecksilbercyanids mit *Cyanid*, das gesäuerte Steinöl mit *Oel*, die Lösung des Gold- und Platinchlorids mit *Gold* und *Platin.*

Man polirt die Platte zuerst mit Sublimat und Tripel, dann mit Eisenoxyd, bis man ein schönes Dunkel erhält. Dann setzt man die Platte auf eine horizontale Ebene, giefst das Cyanid auf und erhitzt mit der Lampe, gerade wie bei dem Fixiren des Bildes mit Gold. Das Quecksilber setzt sich in einer weifslichen Schichte ab, worauf man die Platte etwas erkalten läfst, die Flüssigkeit abgiefst und dann die Platte durch Abreiben mit Baumwolle und Eisenoxyd trocknet.

Es handelt sich nun darum, die weifsliche Quecksilberschicht zu poliren. Man reibt diese Schichte zu dem Ende mit einem Tupfballen von Baumwolle, den man in Oel und Eisenoxyd getaucht hat, so lange, bis man ein schönes Dunkel erhält. Zuletzt kann man mit Baumwolle allein noch recht stark reiben, um die gesäuerte Schicht möglichst wegzuschaffen.

Nun legt man die Platte wieder auf eine horizontale Ebene und giefst Gold- und Platinsolution auf, ewärmt wie gewöhnlich, läfst erkalten, giefst die Flüssigkeit ab und trocknet durch sanftes Reiben mit Baumwolle und Eisenoxyd. Es mufs diese Operation mit Sorgfalt ausgeführt werden, namentlich dann, wenn man nicht unmittelbar darauf zur Anfertigung eines Bildes schreitet. Es würden sonst auf der Platte flüssige Streifen bleiben, die schwer wegzuschaffen sind. Uebrigens darf durch das letzte Reiben die Platte nur getrocknet, nicht polirt werden.

Zweite Zubereitung der Platte.

Während der oben beschriebene Theil der Zubereitung lange vor dem Gebrauch der Platte vorgenommen werden kann, darf zwischen dem zweiten Theil und dem Jodiren höchstens eine Zeit von 12 Stunden verfliefsen.

Man beginnt damit, die zuletzt aufgelegte Schichte von Gold und Platin mit einem in Oel und Eisenoxyd getauchten Tupfballen zur vollen Schwärze zu poliren und nimmt alsdann mit Baumwolle und Alkohol so viel als möglich die Schicht von Oel und Oxyd weg.

Nun reibt man hinlänglich stark zu wiederholten Malen jede Selle der Platte mit Baumwolle und Cyanid. Da die Schichte sehr rasch trocknet, so überfährt man, um ungleiche Stellen auf der Platte zu vermeiden, das Cyanid, so lange es noch *feucht* ist, mit einem in Oel getränkten Ballen so, dafs die beiden Substanzen gut gemischt werden. Hierauf reibt man die Platte, um sie zu glätten und zu trocknen, mit einem Ballen trockner Baumwolle. Um das völlig zu entfernen, was die Baumwolle noch zurück läfst, überstreut man mit etwas Eisenoxyd und reibt es mit sanftem Rundstrich wieder ab.

Hierauf reibt man die Platte gleichförmig mit einem in Oel getränkten Ballen, bis der dunkle Ton des Metalls wieder da ist, bringt Eisenoxyd auf die Platte und nimmt es mit leisem

rundem Strich wieder ab. Würde man im Geringsten zu stark aufdrücken, so würde das Eisenoxyd die ganze Platte wie mit einem Schleier überziehen.

Endlich reibt man mit einem etwas festen Baumwollenbällchen ziemlich stark, um die letzte Politur zu geben. Hat man es mit einer Platte zu thun, welche schon lange vorher die erste Zubereitung erhalten hat, so mufs man, ehe man das gesäuerte Oel und Eisenoxyd anwendet, gerade so mit derselben verfahren, als wenn dieselbe schon ein fixirtes Bild erhalten hätte, wie sogleich näher soll angegeben werden. Es ist nicht nöthig, die in Oel und Oxyd getauchten Baumwollenbällchen oft zu erneuern, man hat sie nur sorgfältig vor Staub zu schützen.

Hatte die Platte ein *fixirtes Bild* erhalten, so entfernt man die Flecken, welche das Waschwasser hinterliefs, mit Oxyd und Wasser, welches schwach (weniger als 2°) mit Salpetersäure angesäuert ist; alsdann polirt man mit Oel und Oxyd, um alle Spuren des Bildes zu entfernen und setzt dann die Operation der zweiten Zubereitung von der Anwendung des Alkohols an fort.

Hatte die Platte nur ein *nicht fixirtes Bild*, war aber die empfindliche Schicht durch unterschwefligsaures Natron weggenommen, so reibt man zuerst mit Alkohol und Eisenoxyd, um die Spuren des Oels zu entfernen, welches für das vorhergehende Bild gedient hatte, und fährt dann in der zweiten Zubereitung ebenfalls mit Anwendung des Alkohols fort.

Bemerkungen.

Ueber das Jodiren. Die Farbe des Bildes hängt hauptsächlich von dem Ton ab, den man der Jodschichte gab. Daguerre empfiehlt ein violettes Rosenroth als den zweckmäfsigsten Ton. Um das Jod auf die Platte zu übertragen, kann man sich anstatt des Blattes von Pappe einer Fayenceplatte bedienen,

deren Glasur abgeschliffen wurde. Es ist unvortheilhaft, jedenfalls aber unnütz, die Platte vor dem Jodiren zu erwärmen.

Ueber das Waschen mit unterschwefligsaurem Natron. Es reicht hin, 60 Grm. des Salzes auf ein Liter destillirten Wassers zu nehmen, um die empfindliche Schicht völlig zu entfernen. Nimmt man die Lösung concentrirter, so werden die Lichter leicht verschleiert.

B) *Chemie.*

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte einfacher Körper.

Calcium.

In den früheren Jahrgängen dieser Zeitschrift sind die Resultate mitgetheilt worden, welche zuerst Dumas *), dann Erdmann und Marchand **), und endlich Berzelius ***) bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Calciums erhalten haben. Dumas, sowie Erdmann und Marchand waren durch ihre Versuche zu der Zahl 250 geführt worden. Berzelius fand dagegen 351,9424 als Mittelzahl von fünf verschiedenen Versuchen.

In Folge der Berzelius'schen Kritik haben Erdmann

---

*) Bd. XLIV S. 216.

**) Ebendaselbst.

***) Bd. XLVI S. 241.

und Marchand*) neuerdings einige nachträgliche Versuche veröffentlicht; sie verwahren sich zuvörderst gegen den Einwurf, dafs der von ihnen dargestellte kohlensaure Kalk talkerdehaltig gewesen sey; das von ihnen verwendete Chlorcalcium war, wie fast alles im Handel vorkommende, Nebenproduct von der Ammoniakbereitung und mufste mithin, in Folge des Kalküberschusses, mit welchem es in Berührung gewesen war, schon im rohen Zustande völlig talkerdefrei seyn.

Wegen der Schwierigkeiten, welche sich ihnen bei der Darstellung eines vollkommen, chlor- und wasserfreien Kalkes entgegenstellten, entschlossen sie sich, die Versuche mit künstlich dargestelltem kohlensauren Kalk ganz aufzugeben und zu dem natürlichen zurückzukehren.

Da auch der reinste Doppelspath nicht absolut reiner kohlensaurer Kalk ist, so suchten sie zuerst die Menge der Beimengungen auf's genaueste zu ermitteln, welche keine Kohlensäure liefert. Diese Menge, welche vorzugsweise aus kohlensaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Manganoxydul besteht, betrug im Mittel zweier Versuche 0,040 pC.

Mit Einrechnung dieser Verunreinigung wurden in sechs Versuchen folgende Kalkprocente erhalten :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
55,997	56,022	56,031	56,032	56,044	56,042.

Nach dem arithmethischen Mittel aller dieser Versuche besteht demnach der kohlensaure Kalk aus :

56,028 Kalk und
43,972 Kohlensäure

100,000.

Hiernach wäre das Atomgewicht des Calciums, das der Kohlensäure zu 275 angenommen, 250,39, was von der früher gefundenen Zahl 250 nur wenig abweicht.

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 257.

Es ist hier der Ort, einer schon im Jahre 1841 von S. Baup *) veröffentlichten Arbeit zu gedenken. Um das Atomgewicht des Calciums zu controliren, unterwarf Baup eine Anzahl sehr reiner, wohl krystallisirter organischer Kalksalze der Analyse.

Es ergab sich, dafs wenn man das Kohlenstoffatom 75 zu Grunde legt, die gefundenen Kalkmengen für das Atomgewicht des Kalkes fast genau zu der Zahl 350 führen, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung erweist:

	Theorie		Versuch		Aus dem Versuch abgeleitetes Kalkaequival.
Chinasaurer Kalk	9,396	—	9,384	—	349,543
Maleinsaurer Kalk	15,556	—	15,550	—	349,865
Fumarsaurer Kalk	26,923	—	26,921	—	349,970
Citraconsaurer Kalk	25,000	—	24,999	—	349,986
Itaconsaurer Kalk	30,107	—	30,085	—	349,744
Aconitsaurer Kalk (Citridate de chaux)	29,474	—	29,470	—	349,952
				Mittel	349,845.

Baup hat ähnliche Versuche zur Bestimmung des Kohlenstoffaequivalentes mit einer Reihe organischer Silbersalze angestellt, welche fast genau zu der Zahl 75 führen.

Eisen.

Erdmann und Marchand **) haben die neuesten von Svanberg und Norlin einerseits, und andrerseits von Berzelius ***) erhaltenen Zahlen, welche zwischen 348,72 und 349,523 liegen, einer Prüfung unterzogen.

---

*) Bibl. univers. de Genève (Juin 1842).

**) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXIII S. 1.

***) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 452.

Ihre Methode bestand in einer Reduction des Eisenoxyds mittelst Wasserstoffgas.

Das Eisenoxyd, welches zu der ersten Versuchsreihe diente, war aus gefälltem oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt worden. Klaviersaiten und reiner Schwefel wurden zusammen erhitzt, das erhaltene Schwefeleisen in destillirter Schwefelsäure aufgelöst und das auf diesem Wege dargestellte schwefelsaure Eisenoxydul mehrfach umkrystallisirt, ehe es mit Oxalsäure versetzt wurde. Das gefällte Salz endlich wurde durch Glühen in flachen Platingefäfsen in Eisenoxyd verwandelt. Bei einigen Versuchen wurde es vor der Anwendung noch mit Salpetersäure befeuchtet und durchgeglüht.

Zu der zweiten Reihe diente ein Oxyd, aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt, welches durch Reduction von saurem oxalsaurem Eisenoxyd im Sonnenlicht erhalten worden war. Das ausgewaschene Salz wurde geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals durchgeglüht.

Der Wasserstoff, welcher zur Reduction diente, war nach einander durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, durch Sublimatlösung, concentrirte Schwefelsäure, schwefelsaure Silberlösung und endlich über trocknes, kaustisches Kali geleitet worden. Er war völlig geruchlos und brannte mit nicht sichtbarer Flamme.

Die Reduction geschah meist über Spiritusfeuer; das Gewicht des Eisenoxyds sowohl als des erhaltenen Eisens, wurde im luftleeren Raume bestimmt.

Erste Reihe.

35,2576	Grm.	Eisenoxyd	gaben	24,685	Eisen	=	70,013	pC.
24,2360	»	»	»	16,956	»	=	69,962	»
29,2576	»	»	»	20,4752	»	=	69,979	»
16,5210	»	»	»	11,56975	»	=	70,030	»
27,2189	»	»	»	19,0470	»	=	69,977	»

Zweite Reihe.

14,251 Grm.	Eisenoxyd	gaben	9,982	Eisen	=	70,044	pC.
9,155	"	"	6,410	"	=	70,015	"
10,527	"	"	7,37475	"	=	70,055	"

Das Mittel aller dieser Zahlen ist 70,09 pC. Eisen, woraus sich für das Atomgewicht des Eisens die Zahl 350,1 oder 28,008, H = 1 ergiebt.

Vergleicht man diese Zahl mit der von Svanberg und Norlin, sowie von Berzelius erhaltenen, so findet man eine so nahe Uebereinstimmung, als nur erwartet werden kann. Das Mittel aller Versuchsreihen giebt für das Atomgewicht des Eisens fast ganz genau die Zahl 350 oder 28, H = 1.

Kupfer.

Das Atomgewicht des Kupfers ist von Berzelius durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas zu 395,695 bestimmt worden.

Erdmann und Marchand*) haben diesen Versuch in etwas gröfserem Mafsstabe wiederholt.

Sie reinigten zu dem Ende Kupfervitriol durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem, und dann aus reinem Wasser, bis jede durch Reagentien wahrnehmbare Verunreinigung entfernt war, lösten das galvanoplastisch aus der Lösung niedergeschlagene Kupfer in reiner Salpetersäure und zersetzten das erhaltene salpetersaure Kupferoxyd im Platintiegel über der Weingeistlampe.

Bei den zwei ersten Versuchen wurde das Kupferoxyd in einer an beiden Enden ausgezogenen Glasröhre über der Spirituslampe ausgeglüht, während ein Strom trockner Luft darübergeleitet wurde. Das gewogene Oxyd wurde alsdann mittelst reinem Wasserstoff (derselbe war durch eine alkalische Blei-

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXI S. 380.

oxydlösung, durch Schwefelsäure und durch ein Rohr mit Stücken Kalihydrats gestrichen) über der Spirituslampe langsam reducirt. Das erhaltene Wasser wurde sorgfältig auf Salpetersäure geprüft, allein vollkommen frei davon erkannt. Nachdem das reducirte Kupfer im Wasserstoffstrome erkaltet war, wurde ein Strom trockener Luft darübergeleitet, endlich das Rohr gewogen und die Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt, wobei das specifische Gewicht des Kupferoxyds zu 6,4, das des Kupfers zu 8,9 zu Grunde gelegt wurde.

Die beiden letzten Versuche unterschieden sich von dem ersten nur in so fern, als das Reductionsrohr nur an einer Seite in eine feine Spitze ausgezogen, hinten aber mit einem kleinen Hahne versehen war. Nach dem Glühen wurde die Spitze abgeschmolzen, die Röhre luftleer gemacht und nach dem Verschliefsen des Hahns gewogen.

Es wurden folgende Zahlen erhalten, wobei zu bemerken, dafs die in den beiden ersten Versuchen erhaltenen Zahlen auf den leeren Raum reducirt sind. In den beiden letzten wurde, wie bemerkt, das Gewicht im luftleeren Raume bestimmt.

	Grm. Kupferoxyd		Grm. Kupfer		Procente		Atomgewicht
I.	63,8962	—	51,0391	—	79,878	—	396,9
II.	65,159	—	52,0363	—	79,860	—	396,5
III.	60,2878	—	48,1540	—	79,873	—	396,8
IV.	46,2700	—	36,9449	—	79,845	—	396,2.

Das Mittel aus sämmtlichen Versuchen giebt die Zusammensetzung des Kupferoxyds:

Kupfer	79,86
Sauerstoff	20,14
	100,00,

welche erst in der zweiten Decimalstelle von Berzelius's Bestimmung abweicht. Das aus diesem Mittel abgeleitete Atomgewicht ist 396,6, also nur um eine Einheit gröfser als Berzelius's Zahl. Das Kupferaequivalent ist demnach weit davon

entfernt, ein Multiplum des Wasserstoffaequivalentes zu seyn. Beide verhalten sich wie 31,7 : 1.

Quecksilber.

Das Atomgewicht des Quecksilbers wurde von Berzelius nach einem Versuche Sefströms zu 1265,823 berechnet. Sefström fand in drei Versuchen, dafs 100 Thl. Quecksilber, um Oxyd zu werden, 7,89, 7,9 bis 7,97 Theile Sauerstoff aufnehmen. Diesen Zahlen entsprechen die Atomgewichte 1267,4, 1265,8 und 1254,7. Da Sefstöm die Zahl 7,9 als die richtigste ansah, so wurde das obige Atomgewicht angenommen, obgleich das Mittel der drei Versuche 1259,7 giebt.

Erdmann und Marchand*) haben den Sefström'schen Versuch wiederholt. Sie fanden, dafs die Analyse des Quecksilberoxyds durch Zerlegung in der Wärme von einem Fehler behaftet ist. Man erhält nämlich beim Glühen des Quecksilberoxyds fast immer ein zähflüssiges angelaufenes Metall in der Vorlage. Erdmann und Marchand suchten den Grund dieser Erscheinung Anfangs in einem Salpetersäuregehalt des angewendeten Oxyds, sie überzeugten sich aber, dafs sie lediglich von einer oberflächlichen Oxydation herrührt, welche das Quecksilber in der Sauerstoffatmosphäre an den kälteren Theilen des Apparates erfährt.

Erdmann und Marchand suchten diese Fehlerquelle auf folgende Art zu vermeiden. Sie nahmen die Zersetzung in einer 3 Fufs langen Röhre von böhmischem Glase vor, welche vorn zu einer 9 — 10 Zoll langen abwärts geneigten Spitze ausgezogen war. In diese Röhre wurde zunächst ein Propfen von reducirten Kupferspähnen eingeschoben, auf diesen folgte eine 5 — 6 Zoll lange Schichte ausgeglühter Zuckerkohle, alsdann

---

*) Journal für prakt. Chemie Bd. XXXI S. 392.

das Oxyd, welches zuvor über einer Spirituslampe in einer andern Röhre, bis es in voller Zersetzung begriffen, erhitzt und dann durch einen trocknen Luftstrom von jeder Spur ausgeschiedenen Quecksilbers befreit worden war. Die so vorgerichtete Röhre wurde alsdann, wie bei einer organischen Analyse, aufgeklopft und in einen langen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt. Das hintere Ende wurde zuerst durch ein Kautschukrohr mit einer Chlorcalciumröhre verbunden, an diese ein mit Schwefelsäure gefüllter Liebig'scher Kugelapparat und zuletzt ein grofses, mit Kohlensäure gefülltes Gasometer angebracht. Nachdem der Apparat auf diese Weise vorgerichtet, wurde die vordere Spitze mit einer Vorlage zur Aufnahme des Quecksilbers in Verbindung gesetzt. Diese Vorlage bestand in einer Röhre, an welcher vier Kugeln nebeneinander angeblasen waren; hinter der untersten Kugel war die Röhre in einen Winkel von 45° aufwärts gebogen und an ein vertikales 5 Zoll langes, etwa ¾ Zoll weites Glasrohr angelöthet, welches mit Goldblättchen gefüllt war.

Auf diese Weise wurde das Entweichen von Quecksilberdämpfen vollständig verhindert.

Bei dem Versuche wurde die Röhre von vorn nach hinten erhitzt, während gleichzeitig trockene Kohlensäure durch den Apparat strömte. Alles Sauerstoffgas, welches sich durch die Zersetzung des Oxyds bildete, ward sogleich zur Oxydation der Zuckerkohle verwendet, und das im Kohlensäurestrome destillirende Quecksilber gelangte spiegelnd in die Vorlage. Nach Beendigung des Versuchs ward die Kohlensäure und das durch die Verbrennung der Kohle gebildete Wasser durch einen trocknen Luftstrom entfernt, die Spitze der Röhre abgeschnitten und sammt der Vorlage gewogen.

Auf diese Weise wurden fünf Versuche angestellt, in denen folgende Zahlen erhalten wurden, welche bereits auf den luftleeren Raum reducirt sind.

	Grm. Quecksilberoxyd.		Grm. Quecksilber.		Procente.		Atomgewicht.
I.	82,0079	—	75,9347	=	92,594	—	1250,3
II.	51,032	—	47,2538	=	92,596	—	1250,7
III.	84,4905	—	78,2501	=	92,604	—	1252,1
IV.	44,6283	—	41,3252	=	92,598	—	1251,1
V.	118,4066	—	109,6408	=	92,596	—	1250,6

Das Mittel sämmtlicher Versuche giebt die Zusammensetzung des Quecksilberoxyds:

Quecksilber	92,597
Sauerstoff	7,403
	100,000

und das Atomgewicht des Quecksilbers = 1250,9, d. h. sehr nahe dem 100fachen des Wasserstoffaequivalentes, denn

12,5 : 1250,9 = 1 : 100,07.

Scheidet man den dritten Versuch aus, bei welchem statt der Zuckerkohle Graphit angewendet worden war, welcher *nicht* schnell genug allen Sauerstoff in Kohlensäure zu verwandeln vermochte, wefshalb das Metall trübe und angelaufen überdestillirte, so erhält man das Atomgewicht 1250,6 und die Annäherung an das einfache Verhältnifs zwischen beiden Aequivalenten ist noch gröfser, nämlich 1 : 100,04.

Schwefel.

Das Atomgewicht des Schwefels ist von Berzelius zu 201,165 auf die Weise bestimmt worden, dafs er eine gewogene Menge Blei in reiner Salpetersäure auflöste, die Auflösung mit Schwefelsäure versetzte, abrauchte und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd nach dem Glühen wog.

Erdmann und Marchand*) haben auch das Aequivalent des Schwefels einer Revision unterworfen. Sie schlugen zuerst denselben Weg ein, welchen Berzelius gegangen war, fanden

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 396.

aber, dafs es ihnen nicht gelingen wollte, das schwefelsaure Bleioxyd zu einem constanten Gewichte zu bringen, indem das Salz durch anhaltendes Glühen etwas Schwefelsäure verliert. Diefs läfst sich leicht erkennen, wenn man das geglühte Salz mit Salpetersäure behandelt. Aus der klaren Salpetersäurelösung wird durch verdünnte Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd niedergeschlagen.

Erdmann und Marchand wählten daher zur Bestimmung des Schwefelaequivalentes den Zinnober. Der käufliche Zinnober hinterläfst bisweilen beim Sublimiren Spuren einer eisenhaltigen, nicht flüchtigen Substanz, aufserdem kann er freien Schwefel beigemengt enthalten. Der zu dem Versuche verwendete Zinnober wurde daher anhaltend bis zur völligen Verdampfung des Schwefels in einem Luftbade erhitzt und dann einer dreimaligen Sublimation unterworfen.

Die Zerlegung geschah in demselben Apparate, welcher bei der Bestimmung des Quecksilberaequivalentes bereits beschrieben wurde. Nur wurde der Zinnober sorgfältig mit metallischem Kupfer gemengt, was theils in einer Reibschale vor dem Einbringen in die Röhre, theils in der Röhre selbst, mittelst eines schraubenförmig gewundenen Stahldrahtes geschah. Die Zersetzung erfolgt mit der gröfsten Leichtigkeit.

Es wurden folgende, sich auf den luftleeren Raum beziehende Zahlen erhalten:

	Grm. Zinnober		Grm. Quecksilber		Procente
I.	34,3568	—	29,6207	=	86,212
II.	24,8278	—	21,40295	=	86,205
III.	37,2177	—	32,08416	=	86,206
IV.	80,7641	—	69,6372	=	86,222.

Das Mittel sämmtlicher Versuche giebt die Zusammensetzung des Zinnobers:

Quecksilber	86,211
Schwefel	13,789
	100,000.

Nimmt man das Atomgewicht des Quecksilbers nach der oben angeführten Bestimmung zu 1250,9 an, so ist das Aequivalent des Schwefels 200,07. Das der Wahrheit wahrscheinlich noch näher kommende Atomgewicht 1250,6 giebt für den Schwefel die Zahl 200,026 oder fast genau das Doppelte des Sauerstoff- oder das 16fache des Wasserstoffaequivalentes.

Analyse des Bitterwassers von Friedrichshall.

Creuzburg *) hat die gradirte Soole der Saline Friedrichshall, welche unter obigem Namen in den Handel gebracht wird, analysirt. Folgendes ist das Ergebnifs seiner Untersuchung. Es enthalten 16 Unzen des Wassers:

Schwefelsaures Natron	65,956	Grm.
Schwefelsaure Bittererde . . .	35,522	"
Chlormagnesium	37,634	"
Chlornatrium	69,899	"
Chlorkalium	0,861	"
Manganchlorür	0,041	"
Salzsaure Thonerde	0,637	"
Schwefelsauren Kalk	1,859	"
Kohlensauren Kalk	2,470	"
Kohlensaure Bittererde	0,745	"
Jodnatrium	0,161	"
Brommagnesium	Spur	
Kohlensaures Manganoxydul . .	0,023	"
Kieselerde	0,652	"
Quellsaure Verbindungen . . .	0,716	"
Organische Substanz	0,350	"
	217,526	Grm.

*) Journal für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 182.

b) Metalloide.

Schwefelsäure.

Nach E. Peligot*) ist der Vorgang bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern folgender : Tritt Stickstoffoxyd mit der Luft in Berührung, so bildet sich Untersalpetersäure, die bei Berührung mit Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zerfällt; die gebildete Salpetersäure wird durch schweflige Säure in Untersalpetersäure verwandelt, indem sich Schwefelsäure erzeugt, die dabei gebildete salpetrige Säure geht bei Gegenwart von vielem Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd über, die dann mit neuen Quantitäten Sauerstoff und schwefliger Säure in Wechselwirkung treten.

Er giebt ferner an, dafs schweflige Säure starke Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Schwefelsäure vollständig in Stickstoffoxyd verwandle, während diefs bei verdünnter Salpetersäure erst bei 60 — 80° geschieht. Es geht daraus hervor, dafs Schwefelsäure bei Ueberschufs von schwefliger Säure erzeugt, frei von Stickstoffverbindungen seyn mufs; um diefs durch's Experiment zu bestätigen, versuchte er englische Schwefelsäure von diesen Verbindungen durch Einleiten von schwefliger Säure zu befreien. Diefs gelang bei der concentrirten Säure nicht; allein mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, wurde daraus auf diese Weise eine Säure erhalten, die keine Stickstoffverbindungen enthielt.

Peligot behauptet, dafs die englische Schwefelsäure keine Salpetersäure enthalten könne, indem diese beim Abdampfen derselben sich verflüchtigen müfste; jedoch sey es wahrscheinlich, dafs die von Provostaye analysirte Verbindung von Un-

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. Bd. XII p. 263.

tersalpetersäure mit schwefliger Säure, die noch bei 360° bestehen könne, darin enthalten sey.

Nach Peligot sollten die Schwefelsäure-Fabrikanten stets darauf bedacht seyn, einen Ueberschufs von schwefliger Säure in die Kammern zu leiten, welche Angabe nach Payen schon von Vielen mit grofsem Vortheil, für die Darstellung einer von Stickstoffverbindungen freien Schwefelsäure, befolgt wird.

Wassergehalt der käuflichen Schwefelsäure.

Nach den Untersuchungen von Wittstein *) ist die jetzt in den Handel kommende englische Schwefelsäure wasserhaltiger als früher, ihr specifisches Gewicht ist gewöhnlich 1,844; sie entspricht der Formel : $2\ SO_3 + 3\ HO$, während man gewöhnt ist, dieselbe für das erste Hydrat : $SO_3 + HO$ (1,852 specifisches Gewicht) zu nehmen. Die als Nordhäuser Schwefelsäure in den Handel kommende Säure enthält jetzt meistentheils statt $^1/_4$ nur $^1/_9$ wasserfreier Schwefelsäure.

Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak.

Wir erwähnten im vorigen Jahresbericht **), dafs sich Jacquelain mit der von H. Rose untersuchten Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit wasserfreiem Ammoniak beschäftigt und dafür die Formel : $4\ SO_3 + 3\ NH_3$ aufgestellt habe.

*) Buchn. Rep. Bd. XXXV. S. 350.

**) Diese Annal. Bd. XLVIII S. 206.

H. Rose*) hat neuerdings einige Bemerkungen über die Arbeit Jacquelain's mitgetheilt.

Schon im Jahr 1834 hatte Rose sich mit dem wasserfreien Ammoniak beschäftigt und die Abweichungen beobachtet, welche das Verhalten seiner Auflösung in Wasser von dem des schwefelsauren Ammoniaks darbietet. Die Analyse der Verbindung hatte ihn zu der Formel : SO_3, NH_3 geführt, obgleich der gefundene Schwefelsäuregehalt in manchen Analysen mehr betrug. In zwei späteren Abhandlungen **) (1839 und 1840) ist Rose nochmals auf diesen Gegenstand zurückgekommen.

In der ersten ***) zeigte er, dafs man aus einer Verbindung von Ammoniak mit wasserfreier Schwefelsäure, auch wenn sie einen bedeutenden Ueberschufs von letzterer enthält, leicht ein Salz in schönen grofsen Krystallen erhalten kann, wenn man die Lösung dieser Verbindung in Wasser mit kohlensaurer Baryterde behandelt. Nach Entfernung des schwefelsauren Baryts erhält man durch vorsichtiges Abdampfen bei gelinder Temperatur, oder besser im luftleeren Raum, Krystalle von neutralem, wasserfreiem Ammoniak.

In der zweiten Abhandlung †) zeigte Rose, dafs die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sich in mancher Beziehung von dem direct erhaltenen, wasserfreien, schwefelsauren Ammoniak unterscheiden, obwohl sie dieselbe Zusammensetzung (SO_3, NH_3) haben. Die Auflösung trübt Baryt- und Bleioxydsalze, selbst nach längerer Berührung, nicht. Setzt man noch aufserdem Chlorwasserstoffsäure hinzu, so erfolgt nach etwa zwölf Stunden eine geringe Fällung von schwefelsaurem Baryt. Die

*) Poggend. Ann. Bd. LXI S. 201.

**) Diese Ann. Bd. XII S. 191.

***) Diese Ann. Bd. XXXII S. 217.

†) Poggend. Annal. Bd. XLIX. S. 183.

Auflösung der durch directe Sättigung von Ammonik mit Schwefelsäure erhaltenen Modification, und welche selbst unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur zeigt, trübt Barytsalze schwach; aber selbst nach Verlauf von Monaten ist noch keine vollständige Ausfällung der Schwefelsäure erfolgt.

Beide Verbindungen unterscheiden sich auch noch in anderer Beziehung, wefshalb Rose die erstere Sulphat-Ammon, die letztere Parasulphat-Ammon nannte. Er beschrieb ferner noch ein Salz, welches aus der Mutterlauge des Parasulphat-Ammons herauskrystallisirt und als eine Verbindung von 1 At. Parasulphat-Ammon und 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd angesehen werden kann.

In der Arbeit, welche Jacquelain über diesen Gegenstand publicirt hat, spricht derselbe die Meinung aus, dafs die von ihm analysirte Verbindung $4\ SO_3 + 3\ NH_3$ nichts anderes sey als Rose's Sulphat-Ammon und das $\frac{1}{4}$ des Ammoniaks, welches Rose in derselben gefunden hatte, mit der Schwefelsäure nicht chemisch verbunden, sondern nur mechanisch beigemengt gewesen sey.

Rose macht darauf aufmerksam, dafs Jacquelain seine Substanz auf eine ganz andere Weise dargestellt hat als er, und dafs sie andere Eigenschaften besitzt, als die von ihm beschriebene. Jacquelain schmilzt nämlich die erhaltene pulverförmige Verbindung, während er in die schmelzende Masse einen Strom von Ammoniakgas leitet. Die Lösung der erhaltenen festen, weifsen krystallinischen Masse trübt nicht eine mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemachte Chlorbariumauflösung.

Wenn das Sulphat-Ammon Ammoniak mechanisch beigemengt enthielte, so müfste es danach riechen, wie man diefs bei allen Verbindungen beobachtet, welche es nicht in bestimmten chemischen Proportionen enthalten. Diefs ist aber nach H. Rose nicht der Fall.

Endlich ist der Niederschlag, welchen eine Auflösung der von Jacquelain dargestellten und Sulfamid genannten Verbindung in ammoniakalischer Chlorbariumlösung hervorbringt, nach der Formel 3 SO_3, 2 BaO, NH_3 zusammengesetzt, während Sulphat-Ammon schon in der Kälte einen Niederschlag von gewöhnlichem schwefelsauren Baryt erzeugt.

Rose zieht hieraus den Schlufs, dafs das Sulfamid Jacquelain's und die von ihm Sulphat-Ammon genannte Verbindung zwei verschiedene Körper sind.

Schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefelsäure.

Dupasquier *) fand, dafs in einer concentrirten Schwefelsäure, die mit frisch niedergeschlagenem schwefelsaurem Bleioxyd gekocht war, durch Schwefelwasserstoff keine schwarze Färbung entsteht. Vermengt man die Säure mit Wasser, so fällt schwefelsaures Bleioxyd nieder, auf welches Schwefelwasserstoff augenblicklich die bekannte Reaction ausübt; ebenso wie Wasser wirkt natürlich jede stärkere Basis.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink und Eisen.

Leitet man einen Strom schwefliger Säure auf mit Wasser übergossenes Zink, so nimmt man, nach Koene **), bei chemisch reinem Zink keinen Wasserstoff wahr, das Zink mit Wasser abgewaschen, entwickelt, mit Schwefelsäure übergossen,

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 417.
**) Pogg. Ann. Bd. LXIII S. 245.

Schwefelwasserstoff*); in der Auflösung findet sich schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd.

Findet die Einwirkung der schwefligen Säure bei Luftzutritt statt, so wird Sauerstoff absorbirt; in einer Kohlensäureatmosphäre bilden sich 3 Aeq. schwefligsaures Zinkoxyd neben 3 Aeq. unterschwefligsaurem Zinkoxyde; und zwar ist der Vorgang folgender: In der ersten Periode wirken 3 Aeq. schweflige Säure auf 3 Aeq. Zink in der Weise ein, dafs sich 2 Aeq. schwefligsaures Zinkoxyd und 1 Aeq. Schwefelzink bilden; in der zweiten Periode wirken die Elemente des Schwefelzinks auf einen andern Theil schwefliger Säure, so dafs 3 Aeq. schweflige Säure mit 2 Aeq. Schwefelzink 2 Aeq. unterschwefligsaures Zinkoxyd bilden, indem 1 Aeq. Schwefel abgeschieden wird, der aber im Entstehungsmomente in die Zusammensetzung des schwefligsauren Zinkoxyds tritt und unterschwefligsaures Zinkoxyd bildet; demnach würden aus 6 Aeq. Zink und 9 Aeq. schwefliger Säure 3 Aeq. schwefligsaures Zinkoxyd und 3 Aeq. unterschwefligsaures Zinkoxyd.

Koene nimmt an, dafs die schweflige Säure ein Bestreben hat mit Schwefel eine der Schwefelsäure entsprechende Verbindung $S \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix} \right.$ zu bilden, betrachtet also die unterschweflige Säure als eine Schwefelsäure, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist und nennt sie Oxysulfoschwefelsäure. Er stützt seine Ansicht darauf, dafs die Bildung der Sulfite der Bildung der Hyposulfite vorangehe, dafs schwefligsaures Zinkoxyd erst nach Bildung von Schwefelzink unterschwefligsaures Zinkoxyd bilde, dafs die Protosulfüre bei Einwirkung von Sauerstoff keine Hyposulfite geben, dafs die Sulfite sich leichter an

*) Nach Fordos und Gélis (Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI. S. 402) findet die Bildung von Schwefelzink bei Ueberschufs von schwefliger Säure nicht Statt.

der Luft oxydiren und die unterschweflige Säure eine stärkere Säure sey als die schweflige; ferner, dafs die unterschwefligsauren Salze bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure Schwefel abgeben, indem doch nicht anzunehmen sey, dafs eine Verbindung SO bei der Oxydation auf Kosten irgend eines andern Körpers, Schwefel abgeben könne.

Koene hält die einfach geschwefelte Unterschwefelsäure von Langlois (S_3O_5), für eine Verbindung von Schwefelsäure mit unterschwefliger Säure $S\left\{\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right. + SO_3$ und stellt diese Verbindung mit der von H. Rose entdeckten Oxychloroschwefelsäure $S\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right. + SO_3$ in Parallele. Die von Fordos und Gélis entdeckte doppelt geschwefelte Unterschwefelsäure hält er ebenfalls für eine gepaarte Säure und giebt ihr die Formel: $S\left\{\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right. + SO_3$.

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Eisen sind die Erscheinungen fast dieselben, wie beim Zink.

Um die Salze der schwefligen Säure und der unterschwefligen Säure von Zink und Eisen von einander zu trennen, bedient sich K. des Alkohols, indem die Salze der letzteren darin leicht löslich, während die der ersteren unlöslich sind.

Das schwefligsaure Zinkoxyd setzt sich aus einer heifsen Lösung als krytallinisches Pulver ab, während es bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit in Lamellen anschiefst. Es ist in schweflige Säure haltendem Wasser leicht löslich, dennoch ist es nicht gelungen, ein saures Salz darzustellen. An der Luft wird es nicht merklich verändert, dagegen giebt Muspratt*) an, dafs es sehr leicht in schwefelsaures Zinkoxyd übergeht.

Die Formel des Salzes ist $SO_2, ZnO + 2HO$, welche mit der von Muspratt, sowie Fordos und Gélis gefundenen über-

*) Diese Ann. Bd. L. S. 283.

einstimmt. Schwefligsaures Eisenoxydul ist schwer löslich in Wasser, löslich aber in wässeriger schwefliger Säure; es zieht begierig Sauerstoff an und hat die Formel : $2\ (SO_2, Fe\,O) + 5\ HO$. Auch beschreibt K. ein drittelschwefligsaures Eisenoxyd von gelber Farbe $= SO_2, Fe_2\ O_3 + 7\ HO$ oder $6\ HO$ und ein halbschwefligsaures Eisenoxyd $= 3\ SO_2 + 2\ Fe_2\ O_3$. Beide sind amorph.

Unterschwefligsaures Zinkoxyd ist eine gummiartige Substanz von gelber Farbe, in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Es oxydirt sich an der Luft unter Abscheidung von Schwefel, während die wässerige Lösung unter diesen Umständen Schwefelzink absetzt.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul ist eine grünlich blaue Masse, die Lösungen in Wasser und Alkohol verändern sich nicht, mit schwefliger Säure in Berührung, setzen sie Schwefel ab. Das Salz hat die Formel : $S \left\{ \begin{matrix} O_2, \\ S \end{matrix} \right. Fe\,O + 5\ HO$.

Eine Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd in schwefliger Säure mit wenig Kali versetzt, giebt ein schwerlösliches Doppelsalz $= SO_2, KO + 2\ SO_2, Fe_2\ O_3$.

Ueber das wasserfreie schwefligsaure Ammoniak.

Bekanntlich hat Langlois vor einiger Zeit eine neue Säure des Schwefels entdeckt, welche nach der Formel : $S_3\ O_5$ zusammengesetzt ist und sich durch Digestion von zweifach schwefligsaurem Kali mit Schwefel bei sehr mäfsiger Wärme bildet. Es entsteht neben schwefelsaurem Kali nur das Kalisalz der neuen Säure. Man sieht nicht ein, welche Rolle hierbei der Schwefel spielt, da die Bestandtheile des zweifach schwefligsauren Kalis allein hinreichen, um die genannten Producte zu bilden :

$$2\ (2\ SO_2 + KO) = SO_3, KO + S_3\ O_5, KO.$$

Man kann die neue Säure als eine Verbindung betrachten von Schwefelsäure und unterschwefliger Säure; in der That zerfällt sie auch in vielen Fällen in diese beiden Säuren, von denen die letztere wieder sich in schweflige Säure und Schwefel zerlegt.

Vor längerer Zeit schon hat H. Rose *) nachgewiesen, dafs trockene schweflige Säure und trocknes Ammoniakgas sich zu einem rothgelben Körper von der Formel : $2\ SO_2 + NH_3$ verbinden. Schon durch Anziehen von Feuchtigkeit verliert diese Verbindung ihre rothgelbe Farbe. Die Auflösung verhält sich, besonders nach längerem Aufbewahren, wie eine Mischung von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Ammoniak. Nach neueren Versuchen von H. Rose **) bildet sich auch bei der Auflösung der Verbindung $2\ SO_2 + NH_3$ ein Salz der Langlois'schen Säure, welche Berzelius mit dem Namen Trithionsäure bezeichnet.

Schwefelunterschwefelsaures Kali.

Nach M. Plessy***) wird das schwefelunterschwefelsaure Kali leicht erhalten, wenn man durch eine gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Kali in 7 Thl. Wasser und 1 Thl. Alkohol, schweflige Säure leitet, wobei sich dasselbe krystallinisch absetzt. Das Krystallmehl wird in Wasser von 50 bis 60° aufgelöst und vom Schwefel abfiltrirt. Die Lösung mit $\frac{1}{8}$ Alkohol versetzt, liefert beim Erkalten schöne vierseitige, schief abgestumpfte Prismen von schwefelunterschwefelsaurem Kali.

---

*) Diese Ann. Bd. XXVII S. 194.

**) Poggend. Annal. Bd. LXI S. 397.

***) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 348.

Vierfach-Schwefelammonium.

Fritzsche*) ist es gelungen, durch abwechselndes Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in die Lösung von Fünffach-Schwefelammonium **) ein Vierfach-Schwefelammonium darzustellen, welches als krystallinische Masse sich ausscheidet. Hinsichtlich seiner Zersetzbarkeit verhält es sich dem Fünffach-Schwefelammonium gleich.

Chlor-Schwefel-Sauerstoff.

Millon fand ***), indem er Schwefel mit überschüssigem Chlor behandelte, dafs, sobald das Chlorgas Feuchtigkeit enthielt, sich ein krystallinischer Körper neben dem gebildeten Chlorschwefel zeigte. Es gelang ihm, diesen in gröfserer Menge darzustellen, indem er feuchtes Chlorgas und Chlorschwefel in geeigneten Verhältnissen zusammenbrachte. Die Wände des Kolbens, in dem die Operation vorgenommen wurde, bedeckten sich alsbald mit grofsen durchsichtigen, farblosen Krystallen, denen aber immer noch Chlorschwefel anhing; selbst durch 10 bis 12stündiges Behandeln mit trocknem Chlorgas liefsen sie sich nicht ganz davon reinigen.

M. konnte diesen Körper im frisch gebildeten Zustande nicht analysiren, da er durch Wasser, Weingeist und schon durch die feuchte Luft sogleich zersetzt wurde. Schmilzt man ihn

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S.

**) Diese Ann. Bd. XL S. 236.

***) Journ. de Pharm. T. VI p. 413.

jedoch in eine Röhre, so verwandelt er sich nach einiger Zeit in eine isomere, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol behandeln läfst, ohne, wie die ursprünglichen Krystalle, sich damit unter Zischen zu zersetzen. Das neue Product ist nicht mischbar mit den genannten Flüssigkeiten, zersetzt sich aber damit dennoch langsam in Schwefelsäure, schweflige und Chlorwasserstoffsäure. Diese Zersetzung benutzte M. zur Analyse und erhielt die Formel : $S_2\ O_3\ Cl_2$. Das neue Product ist demnach verschieden von der durch Regnault entdeckten Verbindung $S\ O_2\ Cl$, sowie dem Körper, welchen H. Rose beschrieben und nach der Formel : $S_2\ O_5\ Cl$ zusammengesetzt fand.

Ueber die Zusammensetzung der chlorsauren Salze.

A. Wächter*) hat eine Reihe von chlorsauren Salzen untersucht; die Ergebnisse seiner Arbeit sind folgende :

Chlorsaures Natron $Cl\ O_5,\ Na\ O$; es zersetzt sich fast bei derselben Temperatur wie das Kalisalz und läfst ein Chlornatrium mit alkalischer Reaction.

Chlorsaures Lithion $Cl\ O_5,\ Li\ O + HO$ bildet eine strahlige Masse; sehr zerfliefslich, schmilzt bei 50° und fängt bei 140° an Wasser abzugeben, sowie Sauerstoff und etwas Chlor zu entwickeln. Nach der Zersetzung bleibt ein Chlorlithium von alkalischer Reaction zurück. Es ist sehr löslich in Alkohol.

Chlorsaurer Ammoniak $Cl\ O_5,\ NH_3 + HO$, sehr löslich in Wasser, wenig in Alkohol, undeutlich krystallisirend. Bei 102° C

---

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXX S. 321.

zersetzt es sich mit rothem Lichte in Wasser, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff, salzsaures Gas und Salmiak.

Chlorsaurer Baryt Cl O_5, Ba O + H O krystallisirt unter Lichtentwickelung in rhomboidalen Säulen, giebt bei 120° sein Wasser ab, entwickelt bei 250° Sauerstoffgas und schmilzt über 400°.

Chlorsaurer Strontian Cl O_5, Sr O schiefst in grofsen pyramidalen Krystallen an; zerfliefslich, unlöslich in Alkohol, zersetzt sich bei derselben Temperatur wie das Barytsalz.

Chlorsaurer Kalk Cl O_5, Ca O + 2 H O. Rhomboidale Prismen, zerfliefslich, schmilzt schnell bis zu 100° erhitzt in seinem Krystallwasser und zersetzt sich wie das Barytsalz.

Chlorsaure Magnesia Cl O_5, Mg O + 6 H O, krystallinische Häute bildend, sehr zerfliefslich, in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 40° C, verliert bis zu 120° erhitzt ihr Wasser, stärker erhitzt, bleibt ein Gemenge von Magnesia mit Chlormagnesium und zuletzt reine Magnesia.

Alle im Vorhergehenden erwähnten Salze entwickeln neben Sauerstoff eine kleine Menge Chlor und lassen immer alkalischen Rückstand.

Chlorsaures Manganoxydul, nicht in fester Form darstellbar, eine farblose Lösung bildend.

Chlorsaures Eisenoxydul zersetzt sich leicht in chlorsaures Eisenoxyd, Eisenoxyd und Eisenchlorid. Nicht in fester Form bekannt.

Chlorsaures Zinnoxydul nur in seiner farblosen Lösung bekannt. Es zersetzt sich leicht unter Wärmeentwickelung und starken Detonationen und hinterläfst eine gelatinöse Masse aus Zinnoxydhydrat, Zinnchlorid und freier Chlorsäure bestehend.

Chlorsaures Zinkoxyd Cl O_5, Zn O + 6 H O, krystallinisch, zerfliefslich, löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlor; beim starken Erhitzen bleibt reines Zinkoxyd.

Chlorsaures Nickeloxyd $Cl\,O_5$, $Ni\,O + 6\,H\,O$ krystallisirt in schönen regelmäfsigen Octaëdern von tief grüner Farbe; zerfliefslich, löslich in Alkohol, zersetzt sich in Chlor, Sauerstoff und einen Rückstand von Nickeloxyd mit Chlornickel, beim starken Rothglühen bleibt Nickeloxyd zurück.

Chlorsaures Kobaltoxydul $Cl\,O_5$, $Co\,O + 6\,H\,O$ in Würfeln mit Octaëdern verbunden krystallisirend und sich wie das Nickeloxydsalz zersetzend.

Chlorsaures Kupferoxyd $Cl\,O_5$, $Cu\,O + 6\,H\,O$ krystallisirt in Octaëdern, zerfliefslich, in Alkohol löslich. Zersetzt sich bei 100° in einige Gasblasen und einen grünen Körper, der sich erst bei 260° zerlegt und unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren ist. Er scheint ein basisches chlorsaures Salz zu seyn, da seine Lösung in Salpetersäure Silber nicht fällt.

Chlorsaures Bleioxyd $Cl\,O_5$, $Pb\,O + H\,O$. Durch Abkühlen der Lösung erhält man rhomboidale Prismen, die aber bald an der Luft matt und undurchsichtig werden. Sie zerfliefsen nicht, lösen sich aber leicht in Alkohol und Wasser; erhitzt, lassen sie ein basisches Chlorblei von gelber Farbe und der constanten Zusammensetzung $Pb\,O + 2\,Pb\,Cl$.

Chlorsaures Silberoxyd $Cl\,O_5$, $Ag\,O$ löslich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich mit organischen Substanzen weit heftiger wie das Kalisalz. Er bildet sehr deutliche prismatische Krystalle. Mit Ammoniak bildet es ein Doppelsalz in prismatischen Krystallen $Cl\,O_5$, $Ag\,O + 2\,N\,H_3$.

Chlorsaures Quecksilberoxydul $Cl\,O_5$, $Hg_2\,O$ schöne prismatische Krystalle bildend, löslich in Alkohol und Wasser; beim Erhitzen Quecksilberchlorür, Sauerstoff und Quecksilber liefernd. Das Oxydsalz verhält sich gleichfalls so.

Das Cadmiumsalz $Cl\,O_5$, $Cd\,O + 2\,H\,O$ verhält sich dem Nickelsalz ähnlich; das Wismuthsalz konnte W. nicht darstellen, indem sich basische Salze bildeten.

Jodsäure und jodsaure Salze.

Millon*) bedient sich zur Darstellung der Jodsäure eines Gemisches von Jod und chlorsaurem Kali, das mit Wasser und etwas Salpetersäure bis zur lebhaften Chlorentwickelung erhitzt wird. In kurzer Zeit ist das Jod vollständig oxydirt, während die ältere Methode (mittelst Einwirkung der Salpetersäure) ziemlich zeitraubend ist. Die gebildete Säure wird mit Baryt gefällt und durch Schwefelsäure wieder ausgeschieden. Millon erhielt, wenn seine Säure mit Schwefelsäure verunreinigt war, gröfsere Krystalle, als sich aus der reinen Lösung absetzten.

Millon nimmt, seinen Versuchen zufolge, zwei Hydrate der Jodsäure an. Das erste zu JO_5, HO, leicht löslich in Wasser und Alkohol; durch Erhitzen auf 130°, sowie auch durch Behandeln mit absolutem Alkohol, geht es über in JO_5, $\frac{1}{3}$ HO, welches unlöslich in Alkohol ist und mit Wasser zusammengebracht in das erste Hydrat übergeht. Bei 170° bildet sich die wasserfreie Jodsäure, die, sowohl mit Wasser, als auch mit Alkohol in Berührung in ihr Hydrat JO_5, HO übergeht.

Rammelsberg dagegen fand die in kleinen Krystallen angeschossene Jodsäure frei von Wasser, indem er den geringen Verlust, den sie beim Erhitzen erleidet, auf Rechnung der anhängenden Schwefelsäure kommen läfst, während die durch langsames Verdunsten erhaltene Säure, von der Schwefelsäure befreit, noch 5,35 pC. Wasser, also 1 Aeq. enthält **) und demnach mit dem Hydrate von Millon identisch ist.

Millon hat aufserdem eine Reihe von jodsauren Salzen

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. IX p. 400.

**) Poggend. Ann. Bd. LXXII p. 417.

untersucht, worunter einige, die Rammelsberg *) bereits früher und zum Theil mit verschiedenen Resultaten analysirt hatte. Millon erhielt ein neutrales, wasserfreies, jodsaures Kali (JO_5, KO); ferner ein zweifachsaures Salz mit 1 Aeq. Wasser (JO_5, $KO + JO_5$, HO); endlich ein dreifachsaures, das sich bei einem grofsen Ueberschufs von Säure bildet (JO_5, $KO + 2\,JO_5$, HO). Ein basisches Kalisalz konnte Millon nicht erhalten, aber er hatte Gelegenheit, zwei von Serullas entdeckte Salze zu studiren, die er ganz nach den Angaben dieses Chemikers zusammengesetzt fand, nämlich : SO_3, $KO + JO_5$, HO und $Cl\,K + JO_5$, $KO + JO_5$, HO.

Jodsaurer Kalk. Millon erhielt ein Salz mit 6 Aeq. Wasser, das nur in sehr trockner Luft verwittert und bei 100° 5 Aeq. Wasser verliert. Bei 190° geht endlich alles Wasser fort. Rammelsberg fand das Salz sehr luftbeständig und nur mit 5 Aeq. Wasser. Das wasserfreie Salz hat die Formel : JO_5, CaO.

Jodsaurer Baryt (JO_5, BaO) enthält nach M., sowie auch nach Rammelsberg 1 Aeq. Wasser, welches bei 130° entweicht.

Jodsaurer Strontian verhält sich dem Barytsalz analog.

Jodsaures Natron fand M. mit 16, 12, 10, 6, 4 und 2 Aeq. Wasser unter verschiedenen Umständen krystallisirend, während R. nur zwei scharf zu unterscheidende Salze erhalten konnte mit 10 und 2 Aeq. Wasser. Die sauren, jodsauren Natronsalze sind aufserordentlich löslich in Wasser. M. erhielt nur weifse, fast gummiartige Massen, die keine genauen Resultate lieferten.

Jodsaure Magnesia erhielt M. wie auch R. mit 4 Aeq. Wasser krystallisirend (JO_5, $MgO + 2\,HO$); bei 150° geht dieses über in JO_5, $MgO + \frac{1}{6}\,HO$, und diese geringe Menge Wasser hält es sehr hartnäckig bis zu einer Temperatur von 210° zurück.

*) Poggend. Ann. Bd XXXXIV S. 545.

Jodsaures Silberoxyd hat die Formel : JO_5, AgO.

Jodsaures Kupferoxyd erhielt M. in drei verschiedenen Modificationen, nämlich : JO_5, CuO, HO — JO_5, 3 CuO + 2 JO_5, HO und JO_5, 6 CuO + 2 JO_5, HO.

Jodsaures Ammoniak konnte M. nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, weil dieses Salz beständig Ammoniak verliert. Die sauren jodsauren Ammoniaksalze verpuffen, noch ehe sie Wasser verlieren, bei 170° mit Heftigkeit.

Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure auf Jod.

Millon *) erhielt, indem er Jod mit einer Salpetersäure von 1 oder 2 Aeq. Wasser in einem Mörser unter beständigem Reiben behandelte, ein voluminöses gelbes Pulver, das er als Verbindung von Salpetersäure mit einem Oxyde des Jods betrachtet. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt es sich sogleich in Salpetersäure, Jodsäure und Jod, beim Erhitzen erleidet es die nämliche Veränderung. Auch wenn die Einwirkung der Salpetersäure länger fortgesetzt wird, verwandelt es sich in reine Jodsäure. Durch Behandlung mit schwachem Alkohol jedoch erhielt M. kleine Mengen einer gelben Substanz, die er als JO_4 zusammengesetzt fand, und welche er *acide hypojodique* nennt. Durch Einwirkung von fast siedendem Schwefelsäurehydrat auf Jodsäure erhielt derselbe Chemiker **) eine Verbindung : 3 SO_3, HO + JO_5, HO in Gestalt einer weifsen, perlmutterglänzenden, pulvrigen Masse, die sich beim Erkalten abscheidet. Hierbei entwickelt sich kein Gas. Mit einer verdünnten

*) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. XII p. 330.

**) Ebendas. p. 336.

Schwefelsäure (SO_3, 3 HO) erhielt M. eine Verbindung 3 (SO_3, 3 HO) + JO_5 HO. Erhitzt man nach M. ein Gemisch von 30 Grm. Jodsäure und 150 Grm. Schwefelsäure, bis es einige Gasblasen von Sauerstoff entwickelt hat, so bilden sich in der kochenden Flüssigkeit Lamellen von schwefelgelber Farbe in reichlicher Menge, welche nach der Formel : 4 JO_5 + JO_4 + SO_3, HO zusammengesetzt sind. Bei längerem Sieden des erwähnten Gemisches bilden sich, während sich beständig Sauerstoffgas entwickelt, Krystalle von viel gelberer Farbe als die vorhergehenden, für welche M. die Formel : 2 JO_5 + JO_4 + SO_3, HO aufstellt. Durch Wasser zersetzen sich diese letzteren Verbindungen in Schwefelsäure, Jodsäure und Jod.

Eben so verhalten sich zwei Verbindungen, welche M. erhielt, indem er die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodsäure so weit gehen liefs, dafs sich neben Sauerstoffgas auch Jod entwickelte. Die Formeln, die er für diese beiden gefunden hat, sind : JO_4 + 2 SO_3, HO und J_5 O_{19} + 10 SO_3, HO.

Aus diesen Verbindungen glaubt M. durch die Einwirkung von feuchter Luft die intermediären Oxyde des Jods, welche er in den obigen Formeln annimmt, nämlich : JO_4 und J_5 O_{19} dargestellt zu haben. Nach M. Ansicht existiren folgende Oxydationsstufen des Jods :

acide perjodique	JO_7			
— jodeux	JO_6, J	=		2 JO_3
— jodique	2 JO_5	=	JO_7 +	JO_3
— hypojodique	4 JO_4	=	JO_7 +	3 JO_3
— sous-hypojodique	J_5 O_{19}	=	JO_7 +	4 JO_3.

Doppelsalz von Jodblei mit Chlorammonium.

Voelkel *) fand, dafs, wenn man eine Lösung von Jodkalium und Chlorammonium mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, sich beim Erkalten Krystalle von gelblicher Farbe und prächtigem Seidenglanze abscheiden. Beim Hinzufügen von Wasser wurde der Niederschlag roth und war in Jodblei und Chlorammonium zerlegt. Jndem V. Jodblei in eine kochende Lösung von Salmiak trug, erhielt er denselben Körper, nur in kleineren, nicht so schönen Krystallen. Seiner Analyse zufolge ist derselbe eine Verbindung von 2 Jodblei mit 3 Chlorammonium.

Phosphorwasserstoff.

Paul Thénard **) hat die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff einer Untersuchung unterworfen und nachgewiesen, dafs sich diese Körper in drei Verhältnissen verbinden.

Die erste Verbindung P_2 H ist von gelber Farbe *und fest*, sie scheidet sich aus dem selbstentzündlichen Gase ab und wurde von Leverrier für eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Phosphor und Wasserstoff gehalten; vor ihm nahm man sie für reinen Phosphor. Leitet man den selbst entzündlichen

*) Pogg. Ann. Bd. LXII S. 252.

**) Journ. de pharm. 3 sér. T. V p. 418 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 79.

Phosphorwasserstoff in Salzsäure, so scheidet sich diese Verbindung ab, mit kaltem Wasser gewaschen, läfst sie sich im Vacuum gut trocknen.

Die zweite Verbindung $P H_2$ ist flüssig bei — 10°; sie ist sehr flüchtig, farblos und durchsichtig, entzündet sich sehr leicht an der Luft und brennt mit weifser Flamme; dem Lichte ausgesetzt zerfällt sie in die feste Verbindung und in nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas, dasselbe bewirken Chlor- und Bromwasserstoffsäure, Phosphorchlorür und viele andere leicht flüchtige Körper. Folgende Gleichung erklärt diese Umsetzung: $5 PH_2 = 3 PH_3 + P_2 H$. Th. wurde auf diese Verbindung aufmerksam, als er Phosphorcalcium in sehr verdünnte Salzsäure trug, wobei sich häufig eine pechartige, an der Luft selbstentzündliche Masse ausschied. Er liefs das aus Phosphorcalcium durch Behandlung mit Wasser entstandene, selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch abgekühlte Uförmig gebogene Röhren streichen, und erhielt so eine flüssige Phosphorwasserstoffverbindung, während das Phosphorwasserstoff dieses Körpers beraubt, seine Selbstentzündlichkeit verlor.

Hieraus erklärt sich, wefshalb der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff in Berührung mit flüchtigen Chlorverbindungen oder mit dem Lichte seine Selbstentzündlichkeit verliert, indem in allen diesen Fällen der flüssige Phosphorwasserstoff in festen und nicht selbstentzündlichen zerfällt.

Der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff ist demnach nichts anderes als ein Gemenge von nicht entzündlichem, mit dem Dampfe des selbstentzündlichen flüssigen Phosphorwasserstoffs.

Das nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas $= P H_3$ wird vollkommen rein erhalten durch Eintragen von Phosphorcalcium in fast rauchende Salzsäure, wobei sich gleichzeitig nicht unbeträchtliche Quantitäten der festen Verbindung bilden.

Das Gas ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbstentzündlich, doch reichen geringe Temperaturerhöhungen hin, ihm diese Eigenschaft zu geben; so entzündet es sich leicht bei 100°; doch verliert es diese Eigenschaft durch die geringste Abkühlung sogleich.

Phosphorvergiftungen.

Runkel*) digerirt, um bei Vergiftungen den Phosphor nachzuweisen, die Contenta mit Schwefelkohlenstoff, filtrirt denselben, schüttelt mit Alkohol und dampft den Schwefelkohlenstoff bei gelinder Wärme bis auf einige Tropfen ein, übergiefst mit heifsem Wasser und erhält den Phosphor in ölartigen Tropfen, die nach einiger Zeit erstarren.

Zirkonerde.

Hermann**) hat bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Zirkonerde einige noch wenig bekannte Verhältnisse derselben näher erforscht. In Hinsicht auf das Atomgewicht der Erde schwanken seine Versuchszahlen von 1131,30 — 1151,40 die Formel zu $Zr_2\ O_3$ angenommen und das Mittel 1139,45 fällt der Berzelius'schen Zahl 1140,40 so nahe, dafs Hermann letztere seinen Berechnungen zu Grunde legt. Die Zirkonerde stellt Hermann aus ihrem Hydrat, ihrem kohlensauren und

---

*) Buchner's Rep. Bd. XXXV. S. 117.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXI S. 75.

salpetersaurem Salze durch Glühen dar. Er erhielt perlmutterglänzende, perlfarbene, durchscheinende, harte, rauh anzufühlende Klumpen. Beim Fällen von Zirkonerde, die Modersubstanzen enthielt, fand Hermann, dafs von letzteren mit in den Niederschlag übergingen. Beim Erhitzen färbte sich eine solche Zirkonerde schwarz und brannte sich alsdann unter eigenthümlicher Feuererscheinung weifs. Auch von Metalloxyden gehen geringe Mengen in die gefällte Erde über und hängen ihr hartnäckig an. Von Kali ist dieselbe Eigenschaft schon bekannt. Hermann fand 3,11 pC. in einer solchen Erde, die sich schon durch ihr äufseres Ansehen von der reinen unterscheidet. Beim Fällen einer neutralen Zirkonerdelösung mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, beobachtete Hermann, dafs die zuerst zugesetzten Mengen die Bildung eines löslichen basichen Salzes veranlafsten, dafs bei weiterem Zusatz sich sechsfachbasisches niederschlug unter Entwickelung von Kohlensäure, welcher Niederschlag sich alsdann in überschüssigem kohlensaurem Alkali zu einem kohlensauren Doppelsalze wieder auflöste. Zirkonerdehydrat dagegen löste sich nicht in kohlensaurem Alkali, selbst wenn es frisch gefällt war. Schwefligsaure Alkalien zeigten ganz dasselbe Verhalten wie die kohlensauren. Hermann fand bei dieser Erde eine grofse Neigung, basische Salze zu bilden; er erhielt mit Schwefelsäure aufser den drei bekannten Salzen noch ein sechsfachbasisches, mit Salpetersäure, ein doppelt- und dreifachbasisches, mit Chlor, aufser dem Chlorzirkonium und der einfach- und halbsalzsauren Zirkonerde, noch eine drittelsalzsaure, mit Fluor ein halb- und zweidrittel Fluorzirkonkalium.

---

c) Metalle.

Darstellung von schwefelsaurem Natron aus dem Seewasser.

Balard *) fand, dafs eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia, mit Chlornatrium versetzt, in einer Kälte von 10° reines Glaubersalz auskrystallisiren läfst. Er schlägt, auf diese Thatsache gestützt, vor, das Bittersalz des Seewassers auf diese Weise zu benutzen. Das im Sommer durch Gradirwerke stark eingedunstete Wasser wird vor dem Regen geschützt bis zum Winter aufbewahrt, wo es in grofsen, äufserst flachen, etwa ein Decimeter hohen Behältern der Kälte ausgesetzt wird. Sobald das Glaubersalz krystallisirt ist, wird die Mutterlauge abgelassen. Balard hat berechnet, dafs ein Gradirwerk von 200 Hectares Oberfläche (2,0000,000 [] Mètres) mindestens 600,000 Kilogramm schwefelsaures Natron zu liefern im Stande ist, und er glaubt durch Anlagen, im gehörigen Mafsstabe ausgeführt, die 13,000,000 Kilogr. Schwefel, welche Frankreich braucht, und welche in der Gestalt von schwefelsaurem Kalk-Schwefelcalcium in der Sodafabrikation verloren gehen, zu ersparen und auf diese Weise die Schwefelquelle des Etna entbehrlich zu machen.

Beim Abdampfen der Mutterlauge, erhält man, den Beobachtungen Balard's zufolge, das Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Bittererde, von dem eine Saline von 200 Hectares mindestens 200,000 Kilogr. zu liefern im Stande wäre, entsprechend 90,000 Kilogr. reinem schwefelsaurem Kali. Der Verfasser glaubt hiermit nicht allein alle Potasche, die Frankreich consumirt, zu ersetzen, sondern sogar noch bedeutende

*) Journ. de pharm. et chim. T. VI p. 406.

Ausfuhren in das Ausland machen zu können. Er giebt an, dafs dieser Fabrikationszweig voriges Jahr schon betrieben worden sey und dafs er im nächsten Sommer in voller Thätigkeit seyn würde.

Schwefelsaure Doppelsalze der Magnesiareihe mit Natron.

Arrott*) ist es gelungen, bei einer Temperatur über 33° C, wobei, wie bekannt, wasserfreies, schwefelsaures Natron niederfällt, aus einem Gemisch dieses Salzes mit schwefelsaurer Magnesia ein Doppelsalz zu erhalten, während bei niederer Temperatur sich kein solches bildet. Die erfolgreichste Methode, um dieses und die andern Doppelsalze der Magnesiareihe darzustellen, war: aequivalente Mengen der betreffenden Salze zu mischen und das ganze bei 55 C abzudampfen. Arrott erhielt ein:

Schwefelsaures	Magnesia-Natron	mit	4	HO
„	Zinkoxyd-Natron	„	4	„
„	Eisenoxydul-Natron	„	4	„
„	Kupferoxyd-Natron	„	2	„
„	Manganoxydul-Natron	„	2	„

Lithion.

Die Reaction des Lithions**) vor dem Löthrohr ist, wie bekannt, bei Gegenwart von Natron, sehr undeutlich, und

*) Phil. Mag. 3 sér T. XXIV p. 502.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 361.

erst deutlich zu erkennen, wenn auf 200 Theile Chlorlithium 1 Theil Chlornatrium vorhanden ist. Stein giebt als Ursache eine zu hohe Temperatur an und hat gefunden, dafs wenn man die Probe an den Platindrath anschmilzt, jedoch so, dafs dieselbe noch porös bleibt, dann mit Talg tränkt und in einer Lichtflamme erhitzt, die rothe Flamme des Lithions noch deutlich zu erkennen ist, wenn 1 Thl. Lithium gegen 2580 Th. Natrium vorhanden ist.

Untersuchungen über das Chrom;
von *E. Peligot* *).

Wenn man einen Strom trocknen Chlorgases über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Chromoxyd und Kohle leitet, so erhält man bekanntlich ein Chromchlorid, welches in prachtvollen Schuppen von violetter Farbe sublimirt und in seiner Zusammensetzung der Oxydationsstufe $Cr_2\ O_3$ entspricht, also durch die Formel: $Cr_2\ Cl_3$ dargestellt wird.

Dieses Product ist jedoch nicht das einzige, welches sich in dieser Reaction erzeugt, der Bildung der erwähnten Verbindung geht nach Peligot die eines anderen Chlorürs voraus, welches bis jetzt der Aufmerksamkeit entgangen zu seyn scheint. Es sind feine weifse, seideartige Krystalle, welche gewöhnlich mit etwas Kohle und Chromoxyd vermischt sind. Sie werden an der Luft, unter Aufnahme von Feuchtigkeit und Sauerstoff, augenblicklich in eine grüne Flüssigkeit verwandelt. Die Analyse dieser Verbindung hat zu der Formel: Cr Cl geführt; das neue

---

*) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. XII p. 527.

Chlorür entspricht demnach der bis jetzt unbekannt gewesenen Oxydationstufe : Cr O.

Auf dem angegebenen Wege ist die neue Chlorverbindung nicht leicht im Zustande der Reinheit zu erhalten. Diefs gelingt indessen ohne Schwierigkeit durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf das violette Sesquichlorür. Die Reaction erfolgt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur, welche das Glas noch nicht entfernt erweicht. Das violette Chlorür verwandelt sich hierdurch unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Form in eine weifse verfilzte Masse, die sich mit Wärmeentwickelung und blauer Farbe im Wasser löst. Die Lösung absorbirt mit ungemeiner Heftigkeit Sauerstoff und wird grün.

Indem P. gewogene Mengen des weifsen Pulvers unter eine mit Sauerstoff gefüllte Glocke brachte und dann eine zur Auflösung hinreichende Menge Wasser zufügte, fand er, dafs je zwei Aequivalente der Verbindung 1 Aeq. Sauerstoff absorbiren. In drei Versuchen wurde stets dasselbe Resultat erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung, welche sich auf diese Weise bildet, mufs also durch die Formel : 2 (Cr Cl) + O ausgedrückt werden.

Unter den bemerkenswerthen Eigenschaften des neuen Chlorürs verdient das Verhalten seiner Auflösung gegen das krystallisirte Chromsesquichlorür hervorgehoben zu werden.

Das Sesquichlorür ist nach Peligot *vollkommen unlöslich in kaltem sowohl als siedendem Wasser,* auch nicht bei Zusatz von Säure; es wird von concentrirter siedender Schwefelsäure und selbst von Königswasser nicht angegriffen. Diese Verbindung, welche also den kräftigsten chemischen Agentien zu widerstehen vermag, löst sich dagegen mit grofser Leichtigkeit in Wasser, welchem man eine Lösung des neuen Chlorürs zusetzt. Die Auflösung des Sesquichlorürs erfolgt unter heftiger Wärmeent-

wickelung; es ensteht eine grüne Flüssigkeit, welche sich grade so verhält wie auf nassem Wege erhaltenes chlorwasserstoffsaures Chromoxyd. Man begreift jetzt, wodurch einige Chemiker zu der Annahme veranlafst werden konnten, das Chromsesquichlorür sey in Wasser löslich. Diese Löslichkeit wurde offenbar durch das fast immer beigemengte Chromprotochlorür vermittelt.

Die Wärmeentwickelung, welche bei der Auflösung erfolgte, schien eine Vereinigung der beiden Chlorüre zu einer eigenthümlichen Verbindung anzudeuten. P. überzeugte sich aber, dafs diefs nicht der Fall ist und dafs die Lösung vielleicht mehr durch physikalische als durch chemische Ursachen bedingt werde. Eine Flüssigkeit, welche nur $\frac{1}{10{,}000}$ des weifsen Chlorürs in Auflösung enthielt, besafs noch die Fähigkeit, das Sesquichlorür zu lösen.

Das Chromprotochlorür, welches so viel Sauerstoff aufgenommen hat, als es vermag, besitzt dagegen nicht mehr diese Fähigkeit. Man braucht seine Lösung in der That nur einige Augenblicke in einem lufthaltigen Gefäfse zu schütteln, um seine lösende Eigenschaft für das Sesquichlorür zu zerstören. Will man daher den angegebenen Versuch anstellen, so mufs Wasser angewendet werden, welches durch Kochen von aller Luft befreit worden ist.

Die grüne Flüssigkeit, welche man durch die Einwirkung einer sich verdünnten Lösung des Protochlorürs auf das Sesquichlorür erhält, liefert bei gelindem Abdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe körnige Krystalle, welche sich trotz ihrer Löslichkeit leicht von der Mutterlauge trennen lassen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel : $Cr_2\ Cl_3 + 12$ aq. ausgedrückt *). Ein Chromchlorid mit weniger Wasser erhält man,

---

*) Vergl. Moberg, Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLVIII 228.

indem die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf chromsaures Bleioxyd entsteht, im luftleeren Raume abgedampft wird.

Einwirkung des Kalis auf das Chromprotochlorür. In der blauen Lösung des Protochlorürs bringt Kali einen dunkelbraunen Niederschlag hervor, der nach einiger Zeit eine röthliche Färbung annimmt. Diesen Niederschlag hält P. für Chromoxydulhydrat, entsprechend der Chlorstufe : Cr Cl; allein dieses Oxyd ist noch weniger stabil als die entsprechende Chlorverbindung. Kaum hervorgebracht, zerlegt es bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser und verwandelt sich in eine zwischen dem Oxydul und Oxyd liegende Oxydationsstufe, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Eisenoxyduloxyd entspricht.

Die Bildung dieses Oxyds, welches P. mit dem Namen Deutoxyd bezeichnet, ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, mit einer Entwickelung von Wasserstoffgas verbunden. Man kann sich hiervon mit Leichtigkeit überzeugen, wenn man den Procefs in einer durch Quecksilber abgesperrten Glocke sich vollenden läfst. Eine vollständige Zerlegung des Wassers erfolgt jedoch nur unter Mitwirkung der Siedetemperatur.

Das mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschene und im luftleeren Raume getrocknete neue Oxyd hat die Farbe des spanischen Tabacks. Es wird von Säuren nur wenig angegriffen. Beim Erwärmen verliert es zuerst Wasser; stärker erhitzt, verwandelt es sich unter Erglühen in Chromoxyd. In einer sauerstofffreien Atmosphäre erfolgt dieser Uebergang unter Wasserstoffentwicklung, indem sich die Oxydation auf Kosten des Hydratwassers vollendet.

Nach Peligot's in verschiedener Weise ausgeführten Analyse ist das intermediäre Oxyd nach der Formel $Cr_3\ O_4 + HO$ zusammengesetzt.

Essigsaures Chromoxydul $\overline{A}$, $CrO + HO$. Beim Vermi-

schen einer sehr verdünnten Auflösung von Chromprotochlorür mit essigsaurem Natron, sieht man augenblicklich kleine rothe, durchsichtige Krystalle erscheinen, welche sich auf dem Boden des Gefäfses sammeln. Diese Krystalle werden durch die Berührung der Luft zerlegt, wefshalb man sie in einer Kohlensäureatmosphäre darstellen mufs.

Aus der mit grofser Sorgfalt ausgeführten Kohlenstoffbestimmung dieses Salzes glaubt P. schliefsen zu müssen, dafs das gegenwärtige Aequivalent des Chroms 351,8 zu hoch und mit der Zahl 328 zu vertauschen sey. Er macht bei dieser Gelegenheit auf einige Fehlerquellen aufmerksam, welche die Berzelius'sche Bestimmung beeinträchtigt haben könnten, betrachtet indessen das Aequivalent des Chroms keineswegs als durch seine Untersuchung festgestellt.

Es existirt ein Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxydul mit schwefelsaurem Kali, dem nach P. die Formel SO_3, $CrO + SO_3$, $KO + 6\ HO$ entspricht, welches mithin einer grofsen Anzahl von schwefelsauren Doppelsalzen correspondirt.

P. bemerkt, dafs die Entdeckung des Chromoxyduls eine neue Analogie zwischen dem Chrom und dem Eisen darbietet, zwischen welchen Metallen derer bereits so viele existiren.

Das Chrom bildet demnach fünf verschiedene Sauerstoffverbindungen:

1) Chromprotoxyd (Chromoxydul)	$Cr\ O$.
2) Chromdeutoxyd	$Cr_3\ O_4$.
3) Chrombioxyd	$Cr\ O_2$.
4) Chromsesquioxyd (Chromoxyd)	$Cr_2\ O_3$.
5) Chromsäure	$Cr_2\ O_3$.

Indem P. das Chrommetall nicht aus dem Oxyd mit Kohle, welche Bereitungsart ein dem Gufseisen analoges Product liefert, oder durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das violette Chlorür, wobei Chromstickstoff entsteht, sondern durch Zerlegung

dieses Chlorids mittelst Kalium darstellte, erhielt er ein Metall, welches sich unter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Schwefelsäure auflöste. Die Lösung besafs den Charakter eines Chromoxydulsalzes.

Die Chromoxydulsalze haben nach P. mit den Eisenoxydulsalzen die Eigenschaft gemein, eine grofse Menge *Stickoxyd* unter Bräunung zu absorbiren.

Chromoxyd.

Krüger *) fand die bekannte Umwandlung des Chromoxydhydrats in Chromoxyd durch Glühen an der Luft, wobei sich unter Feuererscheinung das in verdünnten Säuren unlösliche Oxyd bildet, von einem interessanten Vorgange begleitet, der bis jetzt der Aufmerksamkeit entgangen war. Er erhitzte das Hydrat etwas über 200° C. an der Luft, wobei es alles Wasser verlor, und in ein braunes, fast schwarzes Pulver überging, welches sich als Superoxyd $Cr\ O_2$ zusammengesetzt zeigte und alsdann bei stärkerem Glühen sich in grünes Chromoxyd $Cr_2\ O_3$ verwandelte, unter Sauerstoffgasentwickelung und der oben erwähnten Feuererscheinung. Dafs der braune Körper Chromsuperoxyd und etwa nicht basisch-chromsaures Chromoxyd ist, beweist Krüger dadurch, dafs er mit Kochsalz und Schwefelsäure behandelt, nur Chlor und kein chromsaures Chromchlorid entwickelt.

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII p. 383.

Ueber Schlippe'sches Salz.

Nach Janssen*) mufs bei der Bereitung des Schlippe'schen Salzes ein Ueberschufs von Natron vermieden werden, indem es die Bildung von Antimonoxydnatron bedingt, welches selbst durch fünffach Schwefelnatrium nicht verändert wird; auch mufs man sich hüten, Schwefelantimon ($Sb\ S_3$), bei Gegenwart von Natron, im Ueberschufs anzuwenden, indem diefs beim Erkalten der Lauge als solches mit Natron verbunden niederfällt; aufserdem wird das Schlippe'sche Salz durch Kochen mit Schwefelantimon zersetzt, giebt Natron an dasselbe ab und bildet so einen unlöslichen Niederschlag. Ein Ueberschufs von Schwefel schadet nie, daher man stets darauf bedacht seyn mufs, diesen in hinreichender Menge anzuwenden.

Man erhält das Schlippe'sche Salz am besten nach folgenden Vorschriften:

4 Thl. schwefelsaures Natron (=3 Atome), $3\frac{1}{3}$ Schwefelantimon (= 1 Atom) und 1 Thl. Kohle werden gut gemischt in einen glühenden Tiegel geworfen und so lange bei Abschlufs der Luft geschmolzen, bis die Masse ruhig fliefst, dann werden $\frac{5}{8}$ Thl. Schwefel (= 2 Atome) dazu geworfen, gut umgerührt und ausgegossen. Das Schmelzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, indem sonst das Schwefelantimon in Oxyd *übergeht*, was durch die vorhandene Kohle zu Metall reducirt wird. Die erhaltene Leber wird mit Wasser ausgezogen, bei Anwendung von rohem Schwefelantimon mit wenig Natron versetzt, um das Eisen abzuscheiden, die klare Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft giebt reines Salz.

Auf nassem Wege erhält man das Salz, wenn man eine kochende Lösung von fünffach Schwefelnatrium nach und nach

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 336.

mit Schwefelantimon sättigt, wobei viel Schwefel abgeschieden wird; es ist besser, etwas Schwefelnatrium frei zu lassen, wovon man sich leicht dadurch überzeugt, dafs einige Tropfen der Lauge, in Schwefelwasserstoffwasser gebracht, eine weifse Trübung verursachen. Es scheint nämlich der Schwefelwasserstoff hier die Rolle einer Säure zu spielen, indem eine verdünnte Lösung von fünffach Schwefelnatrium, mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff behandelt, allen Schwefel absetzt, so dafs sie durch Säuren nicht mehr gefällt wird.

Um den durch Zusatz von Schwefelantimon ausgeschiedenen Schwefel nicht zu verlieren, soll man nun wieder Natron zusetzen, bis der Schwefel fast vollständig gelöst ist; schwefelsaure Magnesia darf durch die Lauge nicht gefällt werden; das so erhaltene Schwefelnatrium wird wieder mit Schwefelantimon gekocht u. s. w. Die Lauge filtrirt, giebt eingedampft reine Krystalle.

Das reine Schlippe'sche Salz bräunt sich an der Luft nicht und hält sich, trocken aufbewahrt, unverändert; enthält dasselbe aber Antimonoxydnatron, wovon es durch Krystallisation sehr schwierig zu trennen ist, so bräunt es sich sehr leicht und giebt einen braunen, mit Natron und $Sb\,S_3$ verunreinigten Goldschwefel.

Gefährlichkeit des Pyrophors aus Brechweinstein.

Bekanntlich giebt nach Serullas ein Gemenge von 40 Thl. Brechweinstein mit 1 Thl. Kienrufs geglüht, einen sehr guten Pyrophor; doch mufs man nach Elsner damit sehr vorsichtig seyn, indem es ihm begegnet ist, dafs die geglühte Masse, zum

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 27.

Erkalten in einem hessischen Tiegel mit Sand bedeckt, nach zwei Stunden bei dem Durchstofsen der Sanddecke mit einem eisernen Spatel, so heftig explodirte, dafs der mittlere Theil des Tiegels zertrümmert und fortgeschleudert wurde, während der obere und untere Theil desselben unversehrt blieben.

Wismuth.

W. Heintz*) hat in einer ausführlichen Untersuchung nachgewiesen, dafs das reine Wismuthsuperoxyd nach der jetzigen Annahme des Atomgewichts des Metalls $Bi_3\ O_4$ seyn müsse, und dafs besonders Stromeyer, auf dessen Analyse des Superoxyds hin das Oxyd zu Bi O und demnach das Atomgewicht des Wismuths zu 886,918 angenommen wurde, ein mit Kali und Wismuthoxyd verunreinigtes Präparat unter Händen gehabt habe. Heintz hat in Folge seiner Versuche das Atomgewicht des Wismuths zu 1330,377 angenommen. Die Formeln der von ihm untersuchten Verbindungen gestalten sich je nach der einen oder anderen Annahme in folgender Weise:

Atomgewicht	Bi=1330,377	Bi = 886,918
Schwefelwismuth	$Bi\ S$	$Bi_3\ S_2$
Wismuthsuperoxyd	$\ddot{Bi}$	$Bi_3\ O_4$
Wismuthsuperoxydkali	$\ddot{Bi}\dot{K}+3\ddot{Bi}\dot{H}$	$2\,Bi_3O_4+\dot{K}+3\dot{H}$
Chlorwismuth	$\overline{Bi}\ \overline{Cl}_3$	$Bi\ \overline{Cl}$
Basisches Chlorwismuth	$\overline{Bi}\,\overline{Cl}_3+2\,\dddot{\overline{Bi}}$	$Bi\,\overline{Cl}+2\,\dot{Bi}$
Jodwismuth	$\overline{Bi}\ \overline{I}_3$	$Bi\ \overline{I}$
Halbbasisches schwefels. Wismuthox.	$\dddot{\overline{Bi}}\dddot{S}_2+3\,\dot{H}$	$\dot{Bi}_3\dddot{S}_2+3\,\dot{H}$
2fach „ „ „	$\dddot{\overline{Bi}}\dddot{S}$	$\dot{Bi}_3\dddot{S}$

---

*) Pogg. Ann. Bd. LXIII S. 55.

Schwefelsaures Wismuthoxydkali	$\dddot{\bar{Bi}}\dddot{S}_3 + 3\dot{K}\dddot{S}$	$\dot{Bi}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$
Salpetersaures Wismuthoxyd	$\dddot{\bar{Bi}}\overset{.....}{\bar{N}}_3 + 9\dot{\bar{H}}$	$\dot{Bi}\overset{.....}{\bar{N}} + 3\dot{\bar{H}}$
2fachbasisch. salpeters. Wismuthoxyd	$\dddot{\bar{Bi}}\overset{.....}{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$	$\dot{Bi}_3\overset{.....}{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$
Kohlensaures Wismuthoxyd	$\dddot{\bar{Bi}}\ddot{C}$	$\dot{Bi}_3\ddot{C}$
Oxalsaures „	$2\dddot{\bar{Bi}}\dddot{\bar{C}}_2 + 3\dot{\bar{H}}$	$2\dot{Bi}_3\dddot{\bar{C}}_2 + 3\dot{\bar{H}}$.

Berichtigung.

v. Kobell *) fand neuerdings, dafs das von ihm beschriebene saure schwefelsaure Zinkoxyd **) ein Doppelsalz von schwefelsaurem Zinkoxyd und Ammoniak war.

Essigsaure Bleioxyde.

Wittstein ***) hat zahlreiche Versuche über die bei der Bereitung des Bleiessigs entstehenden Verbindungen des Bleioxydes mit Essigsäure angestellt, woraus sich ergiebt, das sich beide nur in zwei Verhältnissen mit einander verbinden. Die eine Verbindung ist der Bleizucker, die andere das drittelessigsaure Bleioxyd. Das letztere erhält man nach ihm durch Abdampfen eines mit Bleioxyd völlig gesättigten Bleiessigs bei gelinder Wärme, indem es sich dann bei längerem Stehen in der Kälte als sternförmig gruppirte Nadeln absetzt. Das Abdampfen kann an der Luft vorgenommen werden, indem nur geringe Quanti-

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 320.

**) Diese Ann. Bd. XLVIII S. 233.

***) Buchner's Repertor. Bd. XXXIV S. 181.

täten von kohlensaurem Salze gebildet werden. Die Krystalle sind nach der Formel : $3 \cdot PbO, \overline{A} + HO$ zusammengesetzt.

Ein sechstelessigsaures Bleioxyd existirt nach W. nicht, indem der bei der Bereitung des Bleiessigs bleibende weiſse Rückstand, sowie der durch geringe Quantitäten Ammoniak in Bleiessig hervorgebrachte Niederschlag nach gehörigem Waschen mit kaltem Wasser keine Essigsäure enthält, sondern bei der Analyse für Bleioxydhydrat erkannt wurde.

Kobaltoxyd.

Aus vollkommen reinen Lösungen von Kobaltoxydul*) werden bekanntlich durch Kali und Ammoniak basische Salze von himmelblauer Farbe gefällt, die bei Kali schnell, bei Ammoniak langsamer in rosenrothes Hydrat übergehen. Findet ein *Luftzutritt* statt, ehe das Hydrat vollständig gebildet ist, so erhält man durch Kali einen grünblauen, durch Ammoniak einen graugrünen Niederschlag, indem die Alkalien prädisponirend wirken, und zwar reicht eine kleine Quantität Sauerstoff hin, die Farbenveränderung hervorzurufen.

Beetz hat einen Apparat construirt, durch welchen aller Luftzutritt abgehalten wird und in welchem er sogar den absorbirten Sauerstoff durch einen Strom von Wasserstoffgas entfernen konnte, woraus er schlieſst, daſs dieser nicht in chemische Verbindung mit dem Oxydul getreten, sondern bloſs von der Lösung verschluckt war.

Mit der Kohlensäure bildet das Kobaltoxydul nach Beetz drei verschiedene Verbindungen.

---

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 319.

1. Das bekannte rothe Salz, erhalten durch Fällung einer Kobaltoxydullösung in der Kälte mit einfach-kohlensaurem Alkali, das sich in überschüssiger Kohlensäure löst und durch Kochen unverändert niederfällt:

$$5\ CoO + 2\ CO_2 + 4\ HO.$$

2. Ein heller rothes Salz, durch Fällen einer Oxydullösung mit zweifach-kohlensaurem Natron in der Kälte:

$$4\ CoO + 2\ CO_2 + 5\ HO.$$

3. Ein indigblaues, entstanden durch Fällung einer kochenden Kobaltoxydullösung mit kochendem kohlensauren Natron, das an der Luft grün wird, indem es sich höher oxydirt:

$$4\ CoO + CO_2 + 4\ HO.$$

Häufig erhält man Mischungen, wie es scheint, von diesen drei Salzen, Niederschläge, die keine constante Zusammensetzung zeigen.

Kupfersäure.

Krüger *) stellte durch Einleiten von Chlor in Kali oder Natronlauge, worin Kupferoxydhydrat vertheilt war, die Lösung einiger kupfersauren Salze dar, aus welcher er sie jedoch nicht isoliren konnte, indem alsbald nach der Bildung der Sauerstoff stürmisch entweicht. Durch Versetzen von Chlorkalk mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd erhielt er jedoch ein Kalksalz von schön carmoisinrother Farbe, welches sich langsamer zersetzte.

*) Pogg. Annal. Bd. LXII S. 445.

Kupferwasserstoff.

Ad. Wurtz*) stellt Kupferwasserstoff dar, indem er unterphosphorigsauren Baryt durch Schwefelsäure fällt, zum Filtrat eine concentrirte Auflösung von Kupfervitriol setzt, langsam bis 70° erhitzt, bis der entstehende Niederschlag eine Kermesfarbe angenommen hat. Der Niederschlag ist Kupferwasserstoff, er wird mit luftfreiem Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Er verändert sich unter Erglühen mit Chlor und Brom und bildet Kupferchlorid und Kupferbromid, mit Salzsäure behandelt, entwickelt sich Wasserstoff, und zwar wird sowohl der Wasserstoff der Salzsäure als der an Kupfer gebundene frei, indem sich Kupferchlorür erzeugt.

Die Analysen dieser Verbindung führen zu der Formel : $Cu_2 H$ oder $Cu_6 H_3$ und scheinen sich der letzteren mehr zu nähern.

Quecksilberoxichlorür.

Die amorphe weifse Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid, welche sich bei der Einwirkung von *Chlor* auf rothes Quecksilberoxyd unter gleichzeitiger Entstehung von unterchloriger Säure bildet, ist bekannt. Harald Thaulow **), der zu diesem Versuch Chlorhydrat benutzte und ihn in derjenigen Kälte vornahm, bei welcher dieses letztere nur existirt, erhielt einen schön schwarzen krystallinischen Körper, unter der Lupe kleine glänzende Flitter zeigend. Die Analyse ergab

*) Compt. rend. T. XVIII p. 702.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI p. 370.

für diese Verbindung die Formel : $4\ HgO + Hg_2Cl_2$. Dieselbe Verbindung wurde ebenfalls von Koht erhalten durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Aetznatron.

Verhalten des Schwefelquecksilbers zu Kupferchlorid.

Rammelsberg *) hat das Verhalten dieser beiden Verbindungen zu einander untersucht. Die Wirkung, welche beide auf einander ausüben, ist nicht ganz so einfach, als es im Anfang scheint. Neben den Producten einfacher Wechselzersetzung, Quecksilberchlorid und Schwefelkupfer, wird ein Theil des Kupferchlorids durch das Schwefelquecksilber zu Chlorür reducirt, indem Quecksilberchlorid neben freiem Schwefel entsteht :

$$2\ CuCl + HgS = Cu_2Cl + HgCl + S.$$

Allein noch ein anderer Theil des Kupferchlorids erfährt eine Reduction zu Chlorür, und zwar durch das Schwefelkupfer selbst, wobei unter Hinzuziehung der Elemente des Wassers unterschweflige Säure und Kupferoxydul entstehen, während durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf das Quecksilberchlorid auch noch unterschwefligsaures Quecksilberoxydul sich zu bilden scheint, wie folgendes Schema andeutet :

$$2\ CuS + 6\ CuCl + 3\ HO = S_2O_2, Cu_2O + 3\ Cu_2Cl + 3\ HCl$$
$$2\ HgS + 6\ CuCl + 3\ HO = S_2O_2, Hg_2O + 3\ Cu_2Cl + 3\ HCl.$$

*) Poggend. Annal. Bd. LXI S. 401.

Chlorsilber.

Wittstein *) fand, dafs die Veränderung des Chlorsilbers am Licht in nichts anderem, als der Bildung einer an Chlor ärmeren Verbindung bestehe. Er glaubt, dafs es vielleicht ein Subchlorid sey, welches die bekannte Farbe an sich trägt, indem er ein Freiwerden von Chlor beobachtete, aber fand, dafs Salpetersäure kein metallisches Silber aus dem Niederschlage ausziehe, während Ammoniak das Subchlorid zerlegte, Chlorsilber löste und Metall zurückliefs. Die Zersetzung durch Licht fand er jedoch nie weiter als auf 3 pC. sich erstreckend, indem, wie es scheint, das übrige Chlorsilber durch die dünne Haut des schon zersetzten geschützt wird.

Silbersuperoxyd.

Wenn man einen elektrischen Strom durch eine Auflösung von salpetersaurem Silber leitet, so erhält man am negativen Pole metallisches Silber und am positiven eine krystallisirende Substanz, die Ritter als Silbersuperoxyd erkannte. *Wallquist* **) hat diese Substanz nun etwas näher studirt. Er fand, dafs die Lösung, welche man dem galvanischen Strom aussetzte, je concentrirter, desto mehr Superoxyd absetzt. Seine Farbe ist schwarzgrau glänzend, es ist spröde und krystallisirt in regulären Octaëdern, wird durch Wasser leicht zersetzt, giebt seinen Sauerstoff bei geringer Hitze ab und detonirt mit Schwefel,

*) Buchn. Repert. Bd. XXXVI S. 170.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI p. 180.

Phosphor etc., mit Säuren entwickelt es Chlor. Auch Wallquist fand die Formel : Ag O_2. Fischer*) dagegen erhielt auf die nämliche Art, wie Wallquist, einen Körper, der immer die Säure des angewandten Silbersalzes enthielt und zwar war aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Verbindung : Ag O, NO_5 + 4 Ag O_2 + 2 Aq. an dem positiven Pol abgesetzt worden.

Gold.

Figuier**) fand das Goldoxydul Au_2 O nicht von den Eigenschaften, welche Berzelius angiebt, und er glaubt, dafs letzterer nur ein Gemenge des wahren Oxyduls mit Metall unter Händen gehabt habe. Er erhielt es immer als fast schwarzes oder blauviolettes Pulver, durch Behandeln des Goldchlorids mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder des Goldoxyds mit Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure etc., auch durch Kochen mit ätzendem Kali oder Natron sowohl, als mit kohlensaurem. Es kann sowohl die Rolle einer Säure, als einer Basis spielen.

Das Goldoxyd erhielt Figuier, indem er das Chlorid genau mit kohlensaurem Natron sättigte, bis fast alles niederfiel. Den Rest erhielt er durch Uebersättigen mit Natron und Fällen des Oxyds mit Schwefelsäure. Die Existenz einer Uebergold-, säure hält Figuier für nicht unwahrscheinlich, indem er beobachtete, dafs beim Erhitzen des Goldoxyds mit Kali sich Oxydul ausscheidet, ohne dafs sich Gasblasen entwickeln, während ein Theil des Golds im Alkali sich gelöst findet. Beim Sättigen

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 237.

**) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. XI p. 336.

desselben mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, fällt unzersetztes Oxyd nieder und die abfiltrirte Flüssigkeit hat eine stark gelbe Farbe, die jedoch sogleich unter Trübung in Grün übergeht, während sich Gold ausscheidet.

Was den sogenannten Goldpurpur betrifft, so hält ihn Figuier für zinnsaures Goldoxydul. Er fand, dafs die verschieden zusammengesetzten Niederschläge sich durch Kali, welches Zinnoxyd entzog, immer in eine constante Verbindung verwandeln liefsen, für welche er die Formel: $3\,SnO_2 + Au_2O + 4HO$ angiebt; die Verbindung wäre mithin als neutrales zinnsaures Goldoxydul zu betrachten.

Niobium.

H. Rose wurde, bei der Untersuchung mehrerer Tantalite, durch das verschiedene Verhalten der aus denselben dargestellten Tantalsäure auf die Vermuthung geführt, es möge die Beimengung einer anderen Säure an dem zweifelhaften Charakter derselben schuld seyn, und es gelang ihm, das Oxyd eines neuen Metalls davon zu trennen, welches letztere er *Niobium* nennt (von Niobe der Tochter des Tantalus). In der bis jetzt erschienenen Abhandlung *) sind hauptsächlich die Reactionen der zwei Säuren des Niobiums und des Tantals nebeneinandergestellt.

Beide sind als Hydrate und im geglühten Zustande weifs, sie zeigen beim Uebergang in den wasserfreien Zustand eine starke Feuererscheinung; während aber die Tantalsäure im Feuer nur schwach gelblich wird, nimmt die Niobsäure eine stark gelbe Farbe an. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein glanzloses, weifses

*) Pogg. Ann. Bd. LXIII S. 317.

Pulver, sie verbindet sich mit den Alkalien beim Schmelzen leicht und bildet damit in Wasser auflösliche, im Ueberschufs von Kali leicht, in einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron oder Natronhydrat aber schwerlösliche Verbindungen. Die Niobsäure stellt nach dem Glühen Stückchen von starkem Glanze dar, sie bildet mit den Alkalien leichter schmelzbare Verbindungen und ist in überschüssigem Natron fast unlöslich. Das niobsaure Natron kann ferner in deutlichen kleinen Krystallen erhalten werden und ist vollständiger in Wasser löslich. Beim Zusatz von starken Säuren zu diesen Salzen, fällt Niobsäure schon in der Kälte vollständig nieder, die Tantalsäure erst beim Kochen. Diese beiden unterscheiden sich ferner noch durch folgende Reactionen :

	Tantalsäure :	Niobsäure :
Galläpfeltinctur	schwach gelblich	dunkel orangeroth.
Kaliumeisencyanür	gelber flockiger Niederschlag	stark roth.
Kaliumeisencyanid	flockig weifs	stark gelb.
Zink bei Ueberschufs von Säure	scheidet nach und nach weifse Tantalsäure ab.	Die niedergeschlagene Säure nimmt zuerst eine schön blaue Farbe an und geht dann in einen schweren braunen Niederschlag über.

Das Tantalchlorid ist ferner von gelber Farbe, leicht schmelzbar und leicht flüchtig, das Chlorid des Niobiums vollkommen weifs, unschmelzbar und schwer flüchtig. Durch Ammoniakgas wird ersteres in der Kälte schwerer zerlegt wie das zweite, aber beide werden beim Erhitzen leicht zu Metall reducirt. Beide Metalle verbrennen leicht an der Luft und lösen sich weder in Salpetersäure, noch in Königswasser, wohl aber leicht beim Behandeln mit einem Gemische von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

Ueber die Verbindungen zweier neuer platinhaltiger Basen;

von *Jules Reiset* *).

Die schöne Untersuchung von Gros **) über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Magnus'sche Salz, hat eine Reihe von interessanten Versuchen zur Folge gehabt. Schon mehrfach ist in diesen Annalen von den Producten die Rede gewesen, welche Reiset ***) durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Magnus'sche Salz erhielt. Endlich hat sich neuerdings Dr. Peyrone †) mit diesem Gegenstand beschäftigt.

Die bisher von Reiset veröffentlichten Angaben waren nur vorläufige Mittheilungen. Wir geben daher aus der nunmehr erschienenen vollständigen Abhandlung noch den folgenden Auszug.

Wird Platinchlorür oder das Magnus'sche Salz $Pt Cl, N H_3$ längere Zeit mit Ammoniak gekocht, so erhält man eine Auflösung, aus der sich grofse gelbliche Krystalle absetzen.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle wird durch die Formel:

$$Pt\, Cl\, N_2\, H_6 + HO$$

ausgedrückt; bei 110° getrocknet entweicht 1 Aeq. Wasser, und die Verbindung hat die Formel:

$$Pt\, Cl\, N_2\, H_6.$$

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung verweisen wir auf die Abhandlung von Dr. Peyrone.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XI p. 417.

**) Diese Ann. Bd. XXVII S. 241.

***) Diese Ann. Bd. XXXVI S. 111. und Bd. XXXVIII S. 358.

†) Diese Ann Bd. LI S. 1.

Durch Behandlung der gedachten Verbindung mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd, erhielt Reiset zwei Salze von folgender Zusammensetzung :

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ S\ O_3 \text{ und}$$
$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ N\ O_5.$$

Dr. Peyrone hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs es zur Entfernung des Chlors keineswegs der Silbersalze bedarf. Eine einfache Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure genügt, um die erwähnten Salze zu erhalten. Hinsichtlich der Eigenschaften derselben verweisen wir ebenfalls auf Peyrone's Abhandlung.

Wird das schwefelsaure Salz mit Barytwasser behandelt, so erhält man die Basis, welche in den erwähnten Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure verbunden ist, frei. Durch Abdampfen im luftleeren Raum erhält man sie als weifse, nadelförmige Krystallmasse. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel :

$$Pt\ N_2\ H_6\ O + H O.$$

ausgedrückt.

		Rechnung				Versuch		
						I.		II.
1 Aeq. Platin	1233,50	—	65,76	—	65,74	—	65,09
2 „ Stickstoff	354,08	—	18,88	—	19,28		
7 „ Wasserstoff	87,50	—	4,65	—	4,65		
2 „ Sauerstoff	200,00	—	10,71	—	10,33		
	1875,08	—	100,00	—	100,00.		

Bemerkenswerth ist die Alkalinität dieser Basis; man kann sie bei der Trommer'schen Methode, den Traubenzucker aufzufinden, statt des Kalis anwenden.

Die Basis schmilzt bei 110° und bläht sich beträchtlich auf, indem die Elemente von 1 Aeq. Ammoniumoxyd weggehen. Es bleibt eine poröse graue Masse, welche in Wasser und Ammoniak vollkommen unlöslich ist. Ihre Zusammensetzung ist :

$$Pt\ N\ H_3\ O$$

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ HO - N\ H_3\ HO = Pt\ N\ H_3\ O.$$

Diese Verbindung läfst sich als Ammoniumoxyd betrachten, dessen viertes Aequivalent Wasserstoff durch Platin ersetzt wäre:

$$N \left\} \begin{matrix} H_3 \\ Pt \end{matrix} \right\{ O.$$

Sie besitzt nicht die Eigenschaften einer Salzbasis, geht aber mit den Säuren eigenthümlich unlösliche, detonirende Verbindungen ein. Wird sie an einer Stelle entzündet, so glimmt sie nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fort unter Zurücklassung von Platin.

Reiset hat drei verschiedene Verbindungen der Platinbasis mit Kohlensäure erhalten.

Durch Aussetzen einer Auflösung der Basis an der Luft, bildete sich ein Salz von der Zusammensetzung:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ CO_2 + HO.$$

Leitet man einen Strom Kohlensäure durch eine Auflösung der Basis, so schlägt sich in Gestalt eines weifsen Krystallpulvers ein Bicarbonat nieder, welches sich an den Wänden des Gefäfses anhängt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ 2\ CO_2 + HO$$

ausgedrückt.

Erhitzt man die Auflösung des Bicarbonats zum Sieden, so erhält man eine weifse Krystallmasse von bitterem Geschmack, deren Zusammensetzung:

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ 2\ CO_2,\ HO + Pt\ N_2\ H_6\ O,\ CO_2$$

dem anderthalb kohlensauren Ammoniak entspricht.

Die Jodverbindung der Basis erhält man durch Zerlegung einer siedenden Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Jodbarium. Beim Abkühlen schlagen sich perlmutterglänzende Blättchen nieder von der Zusammensetzung:

$$Pt\ N_2\ H_6\ J.$$

Bei der Darstellung der Bromverbindung wendet man Brombarium an; sie krystallisirt in Würfeln und ist nach der Formel

$$Pt\ N_2\ H_6\ Br.$$

zusammengesetzt.

Es wurde bereits erwähnt, dafs durch die Einwirkung der Wärme auf die Basis ein Körper von der Formel :

$$Pt\ N\ H_3\ O.$$

bildet. Aehnliche Umbildung erleidet die Jod- und Bromverbindung. Erhitzt man die Auflösungen derselben zum Sieden, so entsteht unter Ammoniakentwickelung die Jod- und Bromverbindung des zweiten Körpers :

$$Pt\ N\ H_3\ J$$

$$\text{und } Pt\ N\ H_3\ Br.$$

Die Jodverbindung ist ein schön orangegelbes, in Wasser nur wenig lösliches Pulver. Löst man das neue Jodür oder Bromür in Ammoniak, so werden die ursprünglichen Verbindungen reproducirt.

Reiset suchte die Cyanverbindung der ersten Basis durch directes Zusammenbringen derselben mit Cyanwasserstoffsäure darzustellen. Statt der gesuchten Verbindung erhielt er indessen Cyanammonium und das Cyanür der zweiten Basis : $Pt\,N\,H_3\,Cy$. Seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung :

$$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ HO + 2\,Cy\ H = Pt\,N\,H_3\,Cy + N\,H_4\,Cy + 2\,HO.$$

Das Cyanür ist ein weifser krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Durch langes Sieden löst er sich in Ammoniak, krystallisirt daraus aber unverändert.

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz dieser Reihe entsteht durch Behandlung der Jodverbindung mit den Silbersalzen dieser Säuren :

$$Pt\ N\ H_3\ J + Ag\,O,\ \overline{Ac} = Ag\,J + Pt\,N\,H_3\ O,\ \overline{Ac}.$$

Diese Salze krystallisiren weniger leicht als die der vorhergehenden Reihe.

Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer lös-

lich, beim Abkühlen einer heifsen Auflösung schlägt es sich in Gestalt eines weifsen krystallinischen Pulvers nieder. Es hat die Zusammensetzung :

$$Pt\ N\ H_3\ O,\ S\ O_3 + H\ O.$$

Das Nitrat wird unter dem Recipienten der Luftpumpe in krystallinischen Krusten erhalten. Seine Formel ist :

$$Pt\ N\ H_3\ O,\ N\ O_5.$$

Versetzt man ein Salz dieser Reihe mit Chlorwasserstoff-säure, so schlägt sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen fast augenblicklich ein schön gelber krystallinischer Körper : $Pt\ NH_3\ Cl$ nieder, welcher mit dem grünen Magnus'schen Salze isomer ist.

Es ist diefs derselbe Körper, welcher den Ausgangspunkt der Untersuchung des Dr. Peyrone bildet. Derselbe erhielt ihn durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür; er machte ferner die interessante Beobachtung, dafs er sich beim Erhitzen der Chlorverbindung der Basis : $Pt\ N_2\ H_6\ O$ auf 240° ebenfalls erzeugt. Auch Reiset gelang die Darstellung dieser Verbindung auf die eine und andere Art.

Durch Behandlung mit Ammoniak geht das Chlorür : $Pt\ N\ H_3\ Cl$ mit der gröfsten Leichtigkeit wieder in die Chlorverbindung der ersten Basis ($Pt\ N_2\ H_6\ Cl$) über.

Aufser den genannten Verbindungen beschreibt Reiset in seiner Abhandlung noch zwei Salze, welche durch die Einwirkung von Platinchlorid auf das Chlorür seiner ersten Basis entstehen. Wenn bei dieser Einwirkung das Chlorür : $Pt\ N_2\ H_6\ Cl$ im Ueberschusse bleibt, so entsteht eine olivengrüne Fällung von der Formel :

$$Pt\ Cl_2,\ 2\ (Pt\ N_2\ H_6\ Cl).$$

Durch einen Ueberschufs von Platinchlorid verwandelt sich dieser grüne Niederschlag augenblicklich in ein tripelrothes Pulver von der Zusammensetzung :

$$Pt\ Cl_2,\ Pt\ N_2\ H_6\ Cl.$$

Diese Verbindung, welche man auch durch Auflösung des Magnus'schen Salzes in einer siedenden Lösung von Platinchlorid erhält, entspricht dem gewöhnlichen Platinsalze der organischen Basen.

Nach der Zersetzung, welche einige der beschriebenen Platinverbindungen durch die Wärme erleiden, hält Reiset die Existenz eines *Platinstickstoffs* $N\,Pt_3$ für wahrscheinlich. Die Verbindung : $Pt\,NH_3\,O$, welche man durch Erhitzen der Basis: $Pt\,N_2\,H_6\,O,\,HO$ erhält, entwickelt zwischen 160° und 190° Ammoniak und Wasser. Bei 190 — 195° zersetzt sich der Rückstand plötzlich in Stickstoff und Platin. Die Bildung des Platinstickstoffs würde sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$3\,(Pt\,NH_3\,O) = N\,Pt_3 + 3\,HO + 2\,NH_3.$$

Reiset erhielt auch jedesmal die der Theorie entsprechende Menge Stickstoff, allein es gelang ihm nicht, die Verbindung : $N\,Pt_3$ im reinen Zustande zu isoliren.

Auch die Zersetzung, welche das Magnus'sche Salz durch die Wärme erleidet, spricht für die ephemere Existenz des Platinstickstoffs. Es zerlegt sich nämlich in Chlorammonium, Chlorwasserstoffsäure, Stickstoff und Platin :

$$3\,(Pt\,Cl,\,NH_3) = 2\,(N\,H_4\,Cl) + Cl\,H + N\,Pt_3.$$

Uebersicht der untersuchten Salze der beiden Platinbasen.

Erste Reihe:

$Pt\,N_2\,H_6\,O,$	HO	Isolirte Basis.
$Pt\,N_2\,H_6\,O,$	SO_3	Schwefelsaures Salz.
$Pt\,N_2\,H_6\,O,$	NO_5	Salpetersaures Salz.
$Pt\,N_2\,H_6\,O,$	$2\,CO_2,\,HO$	Doppeltkohlensaures Salz.
$Pt\,N_2\,H_6\,O,$	$2\,CO_2,\,HO + Pt\,N_2\,H_6\,O,\,CO_2$	Anderthalb kohlensaures Salz.

$Pt\ N_2\ H_6\ O,\ CO_2 + HO$	Neutrales kohlensaures Salz.
$Pt\ N_2\ H_6\ Cl$	Chlorür.
$Pt\ N_2\ H_6\ Br$	Bromür.
$Pt\ N_2\ H_6\ J$	Jodür.
$Pt\ N_2\ H_6\ Cl + Pt\ Cl_2$	Rothes Doppelsalz.
$2\ (Pt\ N_2\ H_6\ Cl) + Pt\ Cl_2$	Grünes Doppelsalz.

Zweite Reihe:

$Pt\ N\ H_3\ O$, erhalten durch Erhitzen der Basis $Pt\,N_2\,H_6\,O,\ HO$.

$Pt\ N\ H_3\ O,\ NO_5$	Salpetersaures Salz.
$Pt\ N\ H_3\ O,\ SO_3,\ HO$	Schwefelsaures Salz.
$Pt\ N\ H_3\ J$	Jodür.
$Pt\ N\ H_3\ Cy$	Cyanür.
$Pt\ N\ H_3\ Cl$	Chlorür.

Die Salze der zweiten Reihe entstehen durch die Einwirkung der Wärme auf die Salze der ersten.

Aufser dem Cyanür : $Pt\ N\ H_3\ Cy$ und dem Körper : $Pt\ N\ H_3\ O$, lösen sich alle Salze der zweiten Reihe in Ammoniak und gehen dabei in die Salze der ersten Reihe wieder über.

Was die Constitution der beschriebenen Salze anlangt, so ist Reiset nicht geneigt, die Ansicht von Berzelius zu theilen, welcher dieselben als gepaarte (copulirte) Ammoniaksalze betrachtet. Nach dieser Ansicht müfste z. B. das schwefelsaure Salz der erstern Basis durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$N\ H_4\ O,\ S\,O_3 + \underbrace{Pt\ NH_2}_{\text{Paarling.}}$$

Reiset hält es für einfacher, in seinen Salzen eigenthümliche Verbindungen anzunehmen, welche sich durch innigste Vereinigung des Ammoniaks mit dem Metalloxyd erzeugt haben und welchen die Eigenschaften aller übrigen Basen zukommen.

Ueber goldhaltiges Glas.

Das goldhaltige Glas besitzt bekanntlich die Eigenschaft, nach einer sehr hohen Temperatur farblos und durchsichtig aus dem Schmelztiegel hervorzugehen und dann bei einer erneuten, verhältnifsmäfsig geringen Erhitzung rubinroth bis zur Undurchsichtigkeit anzulaufen.

Splittgerber*) giebt folgenden Satz an, als besonders zu diesem Versuche geeignet:

3 Pfund	9	Loth	feinen, weifsen Quarzes.
1 »	28	»	Salpeter.
	26	»	reine weifse Soda.
	8	»	kohlensauren Kalk.
	$4\frac{1}{2}$	»	weifsen Arsenik.
	9	»	Mennige.
	8	»	Spiefsglanzglas.

Die Auflösung eines holländischen Ducaten (3,41 Grm. wiegend) in Königswasser, wird in den Sand gegossen, dieser alsdann mit dem übrigen Satze wohl gemengt, in den Schmelztiegel eingetragen und einer mehr als dreifsigstündigen Weifsglühhitze ausgesetzt.

Diese Darstellungsart unterscheidet sich von der früher bekannt gewordenen dadurch, dafs dem Salze weder Goldpurpur noch Zinnoxyd zugesetzt wird, was sonst für nöthig gehalten wurde.

Das auf diese Weise erhaltene Glas ist vollkommen farblos. Beim Erhitzen auf beiläufig 500° nimmt es eine intensive rubinrothe Farbe an.

---

*) Pogg. Ann. Bd. LXI S. 144.

Dieses Anlaufen findet Statt, das goldhaltige Glas mag in der Luft, in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas erhitzt werden, oder in einem verschlossenen Tiegel in Sand, in Kohlenstaub, in Zinnoxydul gepackt oder in glühendem Flufs befindlichem Salpeter oder chlorsaurem Kali. Nur durch Schmelzen kleiner Stücke vor dem Sauerstoffgasgebläse gelingt es, das Glas wieder zu entfärben; beim erneuten Erwärmen färbt es sich aber wieder.

Splittgerber konnte beim Rothwerden des Glases keinen Gewichtsverlust bemerken, wohl aber beobachtete er eine kleine Abnahme des specifischen Gewichtes. Bei der Analyse ergab sich ein Goldgehalt von 0,059 pC., was weniger als die Hälfte des zum Satze verwendeten Goldes beträgt; aufserdem wurden gefunden: 64,17 Kieselerde, 2,01 Kalkerde, 23,41 Kali und Natron, 5,06 Blei, 2,40 Antimon, aber kein Arsen.

Splittgerber glaubt, dafs das Gold in dem Glase als Silicat enthalten ist, und zwar in dem farblosen als Oxyd. Beim Erhitzen geht es nach seiner Ansicht in das von Berzelius angedeutete rubinrothe Oxyd über, durch Abgabe eines Theiles seines Sauerstoffes an einen anderen Bestandtheil, welcher hier vielleicht die antimonige Säure ist und durch welche Veränderung der chemischen Zusammensetzung eine geringe Ausdehnung der Glasmasse erfolgte. Für diese beginnende Reduction scheint auch der Umstand zu sprechen, dafs *das Glas* im Sauerstoffgebläse wieder farblos geblasen werden kann, während bei fortgesetztem Erhitzen im Tiegel das Gold noch weiter reducirt, ja sogar regulinisch ausgeschieden wird, woher offenbar die Leberfarbe solchen Glases im reflectirten und die blaue Farbe im durchfallenden Lichte herrührt.

Räthselhaft bleibt es aber immer, dafs bei der grofsen Neigung des Goldes, aus seinen Verbindungen in den metallischen Zustand überzugehen, diefs nicht schon vollkommen in der reducirenden Atmosphäre des Schmelzofens, während der Schmelze

und Läuterung des Glases bei der hohen Weifsglühhitze geschieht oder beim Erkalten desselben, wobei es alle Temperaturgrade durchläuft, und dafs diese Umsetzung des Sauerstoffes des Goldes erst bei einer erneuten, verhältnifsmäfsig geringen Erhitzung Statt findet.

Durch Anwendung des Cassius'schen Goldpurpurs erhielt Splittgerber zwar auch ein anlaufendes Glas, welches indessen mehr in's Violette spielte.

Metallsäuren.

Frémy hat die Abhandlung über die Metallsäuren, deren vorläufige Mittheilung schon in den Jahresbericht für 1842 übergegangen sind *), erscheinen lassen **). Aufser den analytischen Methoden, die der Verfasser befolgte, und ihren Ergebnissen, ist das wichtigste über die Eisensäure, über die Thonerde und das Zinkoxyd, in ihrer Rolle als Säuren, über die Säuren des Zinns, des Antimons, Wismuths und Bleis schon in vorerwähnten Mittheilungen enthalten. In Hinsicht auf die Kupfersäure fand Frémy, dafs nur ein mit Zink versetztes Kupfer durch den Salpeter eine Einwirkung erleidet. Es bildet sich hierbei eine braune Masse, aus der Wasser eine rosenrothe Flüssigkeit auszieht, welche aber schnell in's blaue und violette übergeht und unter Entwickelung von Sauerstoff, Kupferoxyd ausscheidet. Reines Kupfer erleidet nach den Beobachtungen des Verfassers keine Einwirkung, und den Einflufs des Zinks schreibt er der hohen Temperatur zu, welche durch Verbrennung dieses Metalls

---

*) Diese Ann. Bd. XLIV S. 254.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XII p. 361 und 457.

entsteht. — Nachdem der Verf. eine Methode zur Trennung des Osmiums vom Iridium aus den Platinrückständen vorausgeschickt, nach welcher er die beiden Metalle durch Behandlung ihrer Ammoniumchloride mit schwefliger Säure scheidet *) (Iridium geht in Auflösung über, während Osmium vollständig im Niederschlage bleibt), geht er zu seinen Resultaten über die beiden Säuren des Osmiums über. Die Zusammensetzung der Osmiumsäure $Os\,O_4$ bestimmte Frémy durch die Bestimmung des Sauerstoffs, welcher bei der Verbrennung dieses Metalls absorbirt wird, da er kein krystallisirtes Salz dieser Säure erhalten konnte. Er fand die Salze nur beständig bei überschüssiger Basis. Ueber die osmige Säure $Os\,O_3$ (Osmiumsesquioxyd, Berzelius) verbreitet sich der Verfasser etwas ausführlicher. Er stellte ein in Octaëdern krystallisirendes Kalisalz dar, durch Behandlung des osmiumsauren Salzes mit Weingeist. Es entwickelt sich reichlich Aldehyd, und das osmigsaure Kali fällt als rosenrothes krystallinisches Pulver zu Boden. Auch durch Zusammenbringen des osmiumsauren Salzes mit Osmiumoxyd oder mit *salpetrigsaurem* Kali, liefs sich dasselbe darstellen. Durch Kohlensäure wird dieses Salz schon zersetzt, indem sich kohlensaures Kali, Osmiumoxyd und Osmiumsäure bilden. Die Formel für das krystallisirte Salz ist $Os\,O_3,\ KO + 2\ HO$. In einem Strom von Stickgas erhitzt, verliert es das Krystallwasser, wird aber nicht zersetzt. Mit Ammoniak behandelt, verwandelt sich das osmigsaure Kali in einen gelbbraunen Körper, den Frémy für $Os\,O_2,\ NH_2$ hält, und welcher, mit einem Ueberschufs von Kali behandelt, Ammoniak verliert und wieder in osmigsaures Kali übergeht.

Das osmigsaure Natron entsteht auf dieselbe Weise wie das Kalisalz, krystallisirt aber nicht so leicht. Osmigsaures

*) Ann. de chim. et Phys. 3 sér. T. XII p. 513; auch Journ. für prakt. Chem. Bd. I S. 190.

Ammoniak existirt nicht, indem Ammoniak sogleich die Säure zersetzt. Die Salze der osmigen Säure mit Baryt, Strontian, Kalk, Blei, sind sämmtlich unlöslich und leicht zersetzbar, indem Osmiumsäure und Oxyd entsteht.

Entschweflung der Metalle.

Rousseau *) schlägt statt der jetzt üblichen Weise, die Schwefelmetalle durch anhaltendes Rösten zu entschwefeln, vor, dieselben der Luft und dem Wasser bei erhöhter Temperatur auszusetzen, wodurch nicht nur die Oxydation des Schwefels in kurzer Zeit und vollständig geschieht, sondern noch der grofse Vortheil erlangt wird, dafs das Metall in dem Zustande des vollkommen entschwefelten Oxydes zurückbleibt. Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelantimon verlieren ihren Schwefel als schweflige Säure vollständig. Das Antimonoxyd wurde auf diese Weise schon früher von Ruolz dargestellt und bildet ein schön weifses, höchst feines Pulver.

---

d) Organische Säuren und Basen.

Fabrikation der Essigsäure.

Nach Thomson existirt ein saures Kalisalz der Essigsäure mit 6 Aeq. Krystallwasser. Delmer **) hat die Bildung eines

*) Compt. rend. XVII 1843 S. 1173. und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 62.

*) Phil. mag. Juli 1841.

sauren Salzes gleichfalls beobachtet, indem er Chlor in eine Auflösung des neutralen Salzes leitete. Er hat dieses Salz jedoch nicht analysirt.

Melsens *) hat durch Uebersättigen des neutralen Salzes mit destillirter Essigsäure und Abdampfen, ein saures Salz erhalten, welches seiner Analyse zu Folge nach der Formel:

$$C_4\ H_3\ O_3,\ KO + C_4\ H_3\ O_3,\ HO.$$

zusammengesetzt ist. Je nach der Temperatur und dem Gehalte der Flüssigkeit an Säure, krystallisirt dieses Salz bald in prismatischen Nadeln und Lamellen von Perlmutterglanz, bald in Gestalt langer abgeplatteter Prismen. Diese Krystalle sind aufserordentlich biegsam, man kann sie aufrollen und nach allen Richtungen spalten. Der Luft ausgesetzt, verflüssigen sie sich, sie sind jedoch weniger zerfliefslich als das neutrale Salz. Wasserfreier Alkohol löst sie leichter in der Wärme als in der Kälte. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse. In einer wasserfreien Atmosphäre getrocknet, kann dieses Salz im luftleeren Raum auf 120° erhitzt werden, *ohne* hierdurch mehr als zwei oder drei Tausendtheile seines Gewichtes zu verlieren. Bei 148° schmilzt das Salz und verliert eine Spur von Säure. Bei 200° geräth es in's Sieden und entwickelt Dämpfe von krystallisirbarem Essigsäurehydrat. Im Verlaufe der Operation steigt der Thermometer allmälig bis auf 300°, bei welcher Temperatur neutrales essigsaures Kali in der Retorte zurückbleibt, welches schmilzt und sich zerlegt.

M. glaubt, dafs sich auf seine Beobachtungen ein Verfahren gründen liefse, das Essigsäurehydrat im Grofsen darzustellen. Destillirt man in der That einen Ueberschufs von nicht allzu sehr verdünnter Säure mit neutralem essigsaurem Kali, so fixirt sich ein Theil der Säure, während ein anderer verdünnterer Theil

---

*) Journ. de Pharm. 3 sér. T. VI p. 415.

überdestillirt. Je weiter die Operation geht, um so concentrirter wird die destillirende Säure. Endlich kommt krystallisirbares Säurehydrat. Man mufs Sorge tragen, dafs das Thermometer nicht über 300° steigt, denn bei dieser Temperatur fängt das Destillat an, sich licht rosenroth zu färben und nach empyreumatischen Producten und nach Aceton zu riechen.

Im Grofsen könnte man einen Apparat einrichten, in welchem das essigsaure Kali sich niemals zerlegte.

Der Verbrauch des Essigsäurehydrats würde sich wahrscheinlich in hohem Grade steigern, wenn der Preis im Handel sich verringerte.

Untersuchung der Essigschwefelsäure;

von *Melsens* *).

Die gewöhnliche Schwefelsäure greift die Essigsäure in der Hitze an und entbindet dabei Kohlensäure und schweflige Säure. Die Verhältnisse dieser Gase sind bei jedem Versuche verschieden; indefs erhält man, wenn man 20 oder 30 Theile Schwefelsäure auf einen Theil Essigsäure nimmt, während ziemlich langer Zeit gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure.

Behandelt man Essigsäure mit einem Uebermafs Nordhäuser Schwefelsäure, so erhitzen sich die beiden Säuren, indem sie sich mengen und können in Berührung bleiben, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden. Erhitzt man sie aber, so entwickelt sich fast ganz reine Kohlensäure.

---

*) Auszug des Verfassers aus den Mém. de l'Acad. roy. de Brux. T. XVI. Mitgetheilt Annal. de chim. et de phys. 3 sér. T. X p. 371 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 71.

Unterbricht man die Einwirkung zeitig genug durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eigenthümliche, Schwefel enthaltende, organische Salze.

Die Barytsalze sind sehr schwer zu trennen; es bilden sich mehrere, besonders wenn sich das Gemenge der Säuren stark bräunt und man die Einwirkung verlängert.

Wenn man einige Vorsicht anwendet, so kann man die Vereinigung der beiden Säuren ohne bemerkbares Freiwerden von Gas erlangen. Sättigt man alsdann das mit Wasser verdünnte Gemenge durch kohlensauren Baryt, so erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt, essigsauren und essigschwefelsauren Baryt.

Diese Bereitungsart liefert jedoch nur ein geringes und oft sogar unreines Product. Ich habe seit Kurzem gefunden, dafs die sicherste Art, die Essigschwefelsäure und ihre Salze darzustellen, darin besteht, dafs man in der Hitze Essigsäure und wasserfreie Schwefelsäure auf einander einwirken läfst, durch kohlensauren Baryt sättigt, das rohe Barytsalz durch *Schwefelsäure* zersetzt und durch Silberoxyd sättigt, dessen Verbindung mit der Essigschwefelsäure vollkommen krystallisirt.

Essigschwefelsäure.

Man erhält die Essigschwefelsäure, indem man die gelösten essigschwefelsauren Silber- oder Bleisalze durch einen *Schwefel*wasserstoffstrom zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im trocknen luftleeren Raume eindampft.

Wenn die Lösung eine syrupartige Consistenz erlangt hat, so krystallisirt sie. Sie gesteht oft zu einer spiefsigen Masse oder seidenartigen Fasern. Wenn die Krystallisation langsam, bei einer etwas beträchtlichen Menge Flüssigkeit und bei niedriger Temperatur, zum Beispiel im Winter geschieht, so erhält man beim Abgiefsen der Mutterlauge vollkommen weifse und durchsichtige Krystalle, welche gerade Prismen zu seyn scheinen.

Diese Krystalle sind so zerfliefslich, dafs ihre Analyse sehr schwer wird; kaum hat man Zeit, sie aus der Flasche, in welcher sie sich befinden, zu nehmen und sie in das Verbrennungsrohr zu bringen.

Die krystallisirte Essigschwefelsäure schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 62°. Beim Erkalten gesteht sie zu einer krystallinischen, seidenartigen Masse. Wenn man die Temperatur bis auf 100° steigert und sie längere Zeit dort erhält, so krystallisirt sie bei der Abkühlung nicht mehr, oder doch nur theilweise.

Bis auf 160° erhitzt, entwickelt sie den charakteristischen Geruch von Caramel oder verbrannter Weinsäure, sie färbt sich braun; bei 200° ist die Zersetzung vollständig, es destillirt ein saures Product; verbrennt man sie endlich vollkommen auf einem Platinbleche, so hinterläfst sie einen geringen Rückstand von leicht verbrennlicher Kohle.

Ihre verdünnte Lösung, in zugeschmolzenen Röhren bis auf 160° erhitzt, schien sich, selbst nachdem sie mehrere Stunden in dieser Temperatur erhalten worden war, nicht verändert zu haben. Sie bringt in Barytsalzen keinen Niederschlag hervor, es findet keine Gasbildung Statt; öffnet man jedoch die Röhren, so bemerkt man einen leichten Geruch nach Caramel.

Wenn man versucht, sie im Wasserbade einzudampfen, so färbt sie sich stark braun und erleidet eine theilweise Zersetzung.

Die Essigschwefelsäure hat einen entschieden sauren Geschmack, welcher sich dem der Wein- und Citronensäure nähert, nur etwas herber ist.

Sie röthet das Lackmus, wie die starken Säuren, und zersetzt die kohlensauren Salze in der Kälte. Aufgelöst, schlägt sie das salpetersaure Silberoxyd, das Quecksilberchlorid, das neutrale essigsaure Bleioxyd, die Eisen- und Kalksalze nicht nieder.

Wenn sie sehr concentrirt ist, fällt sie eine concentrirte Lösung von Chlorbarium nicht augenblicklich; aber nach einiger Zeit enthält die Flüssigkeit kleine, zu Sternen vereinigte Nadeln, welche verschwinden, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt.

Die Analyse der Essigschwefelsäure ist ziemlich schwer genau auszuführen.

Die krystallisirte Säure hat Zahlen gegeben, welche folgende Formel annehmen lassen:

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ HO + 3\ Aq.$$

Die durchsichtige Säure wird undurchsichtig, wenn man sie einige Zeit im luftleeren Raume neben einem Gefäfse mit wasserfreier Phosphorsäure aufbewahrt; sie giebt dann bei der Analyse Zahlen, welche folgender Formel entsprechen:

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ HO + 2\ Aq.$$

Bisweilen bleibt die im luftleeren Raume syrupartig gewordene Säure sehr lange Zeit in diesem Zustande, ohne zu krystallisiren; sie hat dann Zahlen geliefert, welche folgender Formel entsprechen:

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ HO + 4\ Aq.$$

Essigschwefelsaure Salze.

Die essigschwefelsauren Salze des Natrons, des Kalis, des Ammoniaks, des Baryts, des Kalks, des Eisens, des Quecksilbers, des Silbers und des Bleis sind in Wasser löslich; ihre wässerige Lösung ist durch Alkohol fällbar.

Wenn man die krystallisirten Salze erhitzt, so verlieren sie zuerst, ohne zu schmelzen, ihr Krystallisationswasser, hierauf werden sie vollkommen zerstört und hinterlassen kohlige Rückstände;

bei den starken Basen sind diese Rückstände nach ihrer Einäscherung hauptsächlich schwefelsaure Verbindungen.

Behandelt man sie mit kochender concentrirter Schwefelsäure, so werden sie zerstört und entwickeln Kohlensäure und schweflige Säure; die Nordhäuser Schwefelsäure zerstört sie gleichfalls, indem sie im Anfange der Einwirkung fast ganz reine Kohlensäure entwickelt.

Die Geschichte der essigschwefelsauren Salze läfst viel zu wünschen übrig, allein der Zweck dieser Abhandlung ist blofs, das Vorhandenseyn der Säure und ihre Eigenthümlichkeit, zwei Aequivalente Basis zu neutralisiren, nachzuweisen.

Essigschwefelsaures Kali.

Dieses Salz habe ich nur einmal dargestellt; es setzt sich aus einer kochenden Lösung beim Erkalten in kleinen Krystallen ab.

Die Resultate der Analyse dieses Salzes führen zu der Formel :

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ KO + 2\ Aq.$$

Essigschwefelsaurer Baryt.

Alle Barytsalze, von denen ich hier die Analyse gebe, sind durch Sättigung des durch die Behandlung der Essigsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltenen Productes mit kohlensaurem Baryt erhalten worden; wichtig wird es seyn, durch Bereitung mit reiner Essigschwefelsäure eine neue Untersuchung dieses Salzes zu unternehmen. Der essigschwefelsaure Baryt erscheint unter verschiedenen Formen. Rein bildet er gewöhnlich eine Masse kleiner undurchsichtiger Krystalle, eine krystallinische Kruste darstellend, welche

den Gefäfsen, in welchen sie sich bildet, anhaftet. Er legt sich bisweilen in Gestalt eines formlosen oder blättrigen Pulvers an, in welchem Falle er, in Fliefspapier getrocknet, ein leicht perlmutterglänzendes Ansehen erhält. Dieses Salz hat mir in seinen Beziehungen zum Wasser eigenthümliche Eigenschaften gezeigt; die folgenden Analysen beweisen diefs hinreichend; diese Eigenschaften könnten sogar verleiten, die Gegenwart einer Säure, welche der Essigschwefelsäure isomer seyn würde, anzunehmen.

Wie dem auch sey, die Barytsalze ertragen eine Temperatur von 250 — 260°, ohne sich zu verändern, und verlieren nur ihr Krystallwasser; weiter erhitzt, schwellen sie auf und zerfallen, indem sie gewöhnlich Gas von einem schwefligen Geruche entbinden und endlich einen hauptsächlich aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Rückstand liefern.

Wenn der essigschwefelsaure Baryt sich abgesetzt hat, so löst er sich nur mit grofser Schwierigkeit in Wasser wieder auf; man mufs ihn der Einwirkung desselben längere Zeit ausgesetzt lassen; das bei 250° getrocknete Salz löst sich noch viel schwerer wieder auf. In beiden Fällen erreicht man die Auflösung vollkommen und augenblicklich ohne Aufbrausen in durch Chlorwasserstoffsäure gesäuertem Wasser.

Die Formel, welche den Analysen dieses Salzes entspricht, ist folgende :

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ BaO + 3\ Aq.$$

Anstatt sich in Gestalt einer krystallinischen Kruste abzusetzen, scheidet sich der essigschwefelsaure Baryt aus siedenden Flüssigkeiten bisweilen in Gestalt kleiner, in der Flüssigkeit schwebender und zum Theil obenauf schwimmender Krystalle oder krystallinischer Blättchen ab.

Die Analyse des so gebildeten Salzes entspricht einem Salze mit 2 Atomen Wasser.

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ BaO + 2\ Aq.$$

In der Absicht, mich zu überzeugen, dafs der bei 250° getrocknete und in reinem Wasser wieder aufgelöste essigschwefelsaure Baryt dieselbe Zusammensetzung wie das gewöhnliche Salz habe und nicht zersetzt worden sey, löste ich davon eine gewisse Menge wieder auf und dampfte die Lösung im Wasserbade ab. Das zurückgebliebene Salz stellte ich 24 Stunden unter eine Glocke über eine Schale concentrirter Schwefelsäure; durch die Analyse in diesem Zustande erhielt ich Resultate, welche folgender Formel entsprechen :

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ BaO + 1\ Aq.\ (?)$$

Essigschwefelsaures Blei.

Dieses Salz zeigt sich in zwei verschiedenen Gestalten, besitzt aber in beiden dieselbe Zusammensetzung. Es setzt sich zuweilen in Gestalt kleiner, prismatischer, durchsichtiger, sehr kurzer, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehender Nadeln ab. Sie erhalten sich vollkommen in freier Luft, verlieren ihr ganzes Krystallisationswasser bei 120 oder 130° und zersetzen sich ungefähr bei 200 bis 210°.

Gewöhnlich jedoch erscheint das Bleisalz als kleine undurchsichtige Warzen, unter welchen man kleine, durchsichtige Sterne bildende Nadeln antrifft.

In beiden Fällen entspricht seine Zusammensetzung der Formel :

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ PbO + 2\ Aq.$$

Essigschwefelsaures Silber.

Um das essigschwefelsaure Silber rein zu erhalten, zersetzt man in Wasser suspendirten essigschwefelsauren Baryt durch

ein geringes Uebermafs verdünnter Schwefelsäure; man befreit hierauf die Flüssigkeit von der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure, indem man sie bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Blei in Berührung bringt; nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds behandelt man sie mit Schwefelwasserstoff; das wenige gelöste Bleioxyd wird als Schwefelblei niedergeschlagen und entfernt, endlich sättigt man durch Silberoxyd.

Die siedende essigschwefelsaure Silberlösung kann Silberoxyd lösen und dadurch eine alkalische Reaction erlangen; man darf defshalb nicht ein grofses Uebermafs Silberoxyd zur Sättigung der Essigschwefelsäure zusetzen, denn sonst werden die Krystalle des essigschwefelsauren Silbers durch ein schwarzes Pulver verunreinigt.

Das essigschwefelsaure Salz setzt sich beim Erkalten einer gesättigten und siedenden Lösung in kleinen, durchsichtigen, länglichen und flachen, in eine schiefe Fläche endigenden Prismen ab; sie sind bisweilen untermengt mit kleinen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wenn die Krystallisation sehr langsam geschieht, erhält man dicke Krystalle, welche genau dieselbe Form wie die abgeplatteten, durch die Abkühlung einer siedenden gesättigten Flüssigkeit erhaltenen Prismen haben.

Dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, wird das essigschwefelsaure Silber schwarz, jedoch sehr langsam; bringt man die Krystalle in den trocknen luftleeren Raum, so verlieren sie ihre Durchsichtigkeit, behalten aber ihre Form; dieselbe Wirkung bringt ein Luftstrom bei 100° hervor; sie verlieren dabei zwei Atome Wasser oder ungefähr 5 pC. ihres Gewichtes.

Wenn man das trockne essigschwefelsaure Silber erhitzt, beginnt es zu schmelzen und verändert sich dabei gänzlich; es schwillt auf und entbindet zu gleicher Zeit einen unzweideutigen Geruch von Essigsäure, welcher jedoch bald durch einen starken

Geruch von schwefliger Säure verdeckt wird; es hinterläfst endlich einen Rückstand von metallischem Silber.

Die Analysen des essigschwefelsauren Silbers führen zu der Formel :

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ SO_3,\ 2\ AgO + 2\ Aq.$$

Aetheressigschwefelsaures Silber.

Wenn man trocknes essigschwefelsaures, in absolutem Alkohol suspendirtes Silber durch einen Strom von trocknem chlorwasserstoffsaurem Gas zersetzt, so bildet sich eine neue, der Aetherweinsäure analoge Säure. Sobald man das Chlorsilber, welches sich bildet, durch das Filter entfernt hat, setzt man die klare Flüssigkeit im luftleeren Raum neben zwei Gefäfse, von welchen das eine Schwefelsäure und das andere kaustisches Kali oder Kalk enthält; man erlangt endlich eine syrupartige Flüssigkeit, welche weder salpetersaures Silber noch Chlorbarium fällt und sich vollkommen in Wasser auflöst. Sie röthet Lackmus und zersetzt die kohlensauren Salze in der Kälte. Ihr Geruch ist schwach gewürzhaft und ätherisch.

Es war mir unmöglich, diesen Körper ganz rein zu erhalten. Bei der Analyse giebt er Zahlen, welche sich folgender Formel nähern :

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O_3,\ C_4\ H_5\ O,\ H\ O.$$

Der Kohlenstoff ist immer zu gering, der Wasserstoff und Schwefel variiren; ich habe hierauf versucht, diesen Körper durch Zersetzung seines Silbersalzes, welches in absolutem Alkohol suspendirt war, durch einen Strom trocknen Schwefelwasserstoffes darzustellen; nachdem ich die klare Flüssigkeit mit Kali und Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht hatte, gab sie zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Schwefel.

Mangel an Substanz erlaubte mir für den Augenblick nicht, fernere Versuche anzustellen.

Wenn man das saure syrupartige Product, welches von der Einwirkung des Alkohols und der Chlorwasserstoffsäure auf das essigschwefelsaure Silber herrührt, mit Silberoxyd sättigt, so erhält man ein vollkommen bestimmtes Salz, welches durch seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung gänzlich von dem essigschwefelsauren Silber verschieden ist, aus welchem es entstand.

Nachdem die Sättigung bei gelinder Wärme geschehen ist, bringt man die Lösung in den luftleeren Raum; die ersten Krystalle, welche sich absetzen, haben die Gestalt und die Eigenschaften des reinen essigschwefelsauren Silbers; man nimmt sie heraus; wenn die Lösung sehr concentrirt war, so stellt sie eine dichte, aus kleinen Warzen gebildete Masse dar. Zwischen Lagen Fliefspapier geprefst, erscheinen sie, wenn man sie auf dem Papiere ausbreitet, in Form krystallinischer perlmutterglänzender Blättchen, welche sich fettig anfühlen und ihrem Ansehen nach ganz dem wasserfreien essigsauren Blei oder einigen krystallisirten fetten Körpern gleichen; sie werden an der Luft feucht und zerfliefsen langsam. Bei der Siedhitze des Wassers schmelzen sie und bilden nach dem Wiedererkalten eine perlmutterglänzende Masse; sie beginnen jedoch sich zu zersetzen, wenn man sie einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, und erstarren zum Theil. Nach dem Schmelzen analysirt, gaben sie einen mehr oder weniger starken Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff, ersetzt durch ein Uebermafs an Silber. Nach dem, was ich eben angeführt habe, ist es wahrscheinlich, dafs sich in diesem Falle ein wenig Essigschwefelsäure auf Kosten der Elemente des Aethers oder des Wasserdampfes bildet, denn das Salz schwärzt sich nicht oder nur sehr wenig.

Das ätheressigschwefelsaure Silber löst sich in absolutem Alkohol, und zwar besser in warmem als in kaltem; es setzt

sich daraus in Gestalt von perlmutterglänzenden Blättchen von blendender Weise ab.

Es schwärzt sich nach und nach unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes. Ueber der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt es zuerst zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit; hierauf kommt es in's Sieden, schwillt beträchtlich auf und läfst Gase entweichen, welche sich entzünden und mit einer rufsigen Flamme brennen. Es bleibt endlich ein Rückstand von metallischem Silber.

Im Anfange dieser Abhandlung habe ich erklärt, dafs die Zersetzung der Essigsäure durch die wasserfreie Schwefelsäure eine Entbindung von fast reiner Kohlensäure bewirkt, dafs die Essigschwefelsäure oder ihre Salze in demselben Falle sind.

Wenn wir von der schwefligen Säure, welche sich immer in kleiner Quantität bei dieser Einwirkung bildet, absehen und dieses Gas nur als das Product einer secundären Wirkung, welches zu vernachlässigen erlaubt ist, betrachten, so kann man sich von der Bildung der Kohlensäure und der Substituirung des weggenommenen Kohlenstoffes durch die zurückbleibenden Elemente der Schwefelsäure Rechenschaft geben, wenn man einen Blick auf die folgende Gleichung wirft :

$$C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\} O_3,\ SO_3 + 2SO_3 = \left\{\begin{matrix}C_2 & H_2\\S_2O_2 & SO_2\end{matrix}\right\} O_3, SO_3 + 2CO_2.$$

Ich habe einige Analysen gemacht, welche mich veranlassen, das Vorhandenseyn einer besonderen Essigschwefelsäure anzunehmen, deren trockne Salze durch folgende Formel repräsentirt werden :

$$\left\{\begin{matrix}C_2 & H_2\\S_2O_2 & SO_2\end{matrix}\right\} O_3,\ SO_3,\ 2\,MO.$$

Einwirkung des Chlors auf das essigsaure Aethyloxyd.

Leblanc*) fand, dafs die directe Einwirkung des Chlors auf Essigäther die Bildung complicirter Verbindungen veranlafste, wenn man die Action noch weiter treibt, als es Malaguti versucht hatte. Im directen Sonnenlichte und bei einem Ueberschufs von Chlor, erfolgen nicht selten Detonationen unter Ausscheidung von Kohle. Läfst man die Einwirkung im Schatten beginnen und im Sonnenlichte sich weiter fortsetzen, so erhält man zuerst Essigsäure, Chlorwasserstoffsäureäther und zweifach gechlorten Essigäther, dann Chloressigsäure, Kohlenstoffsesquichlorür und Oxalsäure.

Leblanc hat die Einwirkung des Chlors auf den zweifach gechlorten Essigäther Malaguti's :

$$C_4\,H_3\,O_3,\;C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O$$

weiter verfolgt.

Die Reaction kann nur mit Hülfe intensiven Sonnenlichtes und einer Temperatur von 110° zu Ende gebracht werden. Man erhält Chloressigsäure, Kohlenstoffsesquichlorür und Essigäther, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist : $C_8\,Cl_8\,O_4$.

Da dieses letzte Product in Wasser unlöslich ist, so kann es durch schnelles Auswaschen von der Chloressigsäure getrennt werden, und da es erst bei 245° siedet, so läfst es sich durch geeignete Anwendung der Wärme leicht von dem Kohlenstoffsesquichlorür trennen. Ein Strom von Chlor zersetzt den gechlorten Essigäther bei 120° und verwandelt ihn in Kohlenstoffsesquichlorür. Mit den Alkalien zerlegt er sich sogleich in

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. X.

Chloressigsäure; dieselbe Umwandlung erfolgt durch die Einwirkung des Wassers, nur langsamer.

L. hat dieselben Versuche mit dem Dumas'schen Chloressigsäureäther wiederholt. Auch in diesem Falle bewirkt die durch die Sonnenstrahlen und gleichzeitige Wärmeanwendung unterstützte Action des Chlors die Bildung der Verbindung : C_8 Cl_8 O_4.

In einem besonderen Versuche, welcher mehrere Wintermonate andauerte, erhielt Leblanc aus dem zweifach gechlorten Essigäther Malaguti's ein krystallinisches Product, dessen willkürliche Wiedererzeugung ihm jedoch nicht gelang. Die Analyse dieser Verbindung liefert Zahlen, welche der Formel : C_8 H Cl_7 O_4 entsprechen, d. i. Essigäther, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff der Einwirkung des Chlors widerstanden hat.

Bei der Behandlung des Chloressigsäureäthers mit einem Ueberschufs von Chlor im Schatten, erzeugte sich eine flüssige Verbindung von derselben Formel, aber von verschiedenen Eigenschaften.

Zwischen dem zweifach gechlorten Essigäther Malaguti's und der Verbindung, welche keinen Wasserstoff mehr enthält, liegen noch mehrere intermediäre Producte, deren vollkommene Isolirung L. indessen nicht gelang. Die Analyse überzeugte ihn aber, dafs stets eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor erfolgte. Alle diese Producte zerfallen durch die Einwirkung der Alkalien in Chloressigsäure und nicht näher untersuchte chlorhaltige Materien.

Ausgegeben am 12. April 1845.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LII. Bandes drittes Heft.

Buttersäure.

Der vorige Jahrgang dieser Zeitschrift enthält bereits einen sehr ausführlichen Bericht über die Arbeit von Pelouze und Gélis *). Neuerdings ist die Abhandlung dieser Chemiker über die Buttersäure erschienen **). Sie enthält einige Details bezüglich der Darstellung, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen.

Wir tragen nur einige weitere Beobachtungen nach über die schon in dem Bericht erwähnte, durch die Einwirkung des Chlors auf Buttersäure entstehende chlorhaltige Säure.

Um die Chlorbuttersäure zu erhalten, füllt man am besten einen Liebig'schen Kaliapparat mit etwa 40 Grm. Buttersäure und leitet einen trocknen Chlorstrom durch denselben. Bei intensivem Sonnenlichte wird das Chlor vollkommen absorbirt, so schnell auch der Strom gehen mag. Die Flüssigkeit entwickelt reichliche Massen Salzsäure und nimmt nach einiger Zeit eine grünlichgelbe Farbe an. Wenn nach Verlauf einiger Tage die Absorption des Chlors nur langsam und schwierig von Statten geht, erwärmt man die Flüssigkeit auf 80 bis 100° C und leitet

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVII S. 242.

**) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. X p. 434.

einen Strom trockner Kohlensäure hindurch, wodurch alle Salzsäure entfernt wird.

Die auf diese Weise erhaltene chlorhaltige Säure stellt eine farblose zähe Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist und einen eigenthümlichen, der Buttersäure ähnlichen Geruch besitzt. Sie ist beinahe unlöslich in Wasser, löslich dagegen in jedem Verhältnifs in Alkohol. Kali, Natron und Ammoniak bilden damit in Wasser höchst lösliche Salze. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzerlegt über, stets aber wird eine gewisse Quantität zersetzt, was man an der Menge sich dabei entwickelnder Chlorwasserstoffsäure erkennt. Der Dampf der Chlorbuttersäure brennt mit grüngesäumter Flamme unter Salzsäureentwickelung.

Die Zusammensetzung der Chlorbuttersäure wird nach der Analyse von Pelouze und Gélis durch die Formel:

$$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_3, HO$$

ausgedrückt.

Der Aether dieser Säure, welche man durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol erhält, ist nach der Formel:

$$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_3, C_4 H_5 O$$

zusammengesetzt. Er ist beinahe unlöslich in Wasser und wird von kalter Kalilauge nicht zerlegt.

Durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlors im directen Sonnenlichte, bildet sich, obwohl aufserordentlich langsam, eine zweite, feste Säure, welche sich allmälig in der Flüssigkeit absetzt. Wenn diese vollkommen zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist, drückt man sie zwischen Fliefspapier aus und löst sie im Aether, aus welchem sie sich in schiefen Prismen mit rhombischer Basis ausscheidet. Diese Säure ist unlöslich in Wasser, sehr löslich dagegen in Alkohol und Aether; sie schmilzt

bei 140° und destillirt anscheinend ohne Zersetzung. Diese feste Säure, welche Pelouze und Gélis *acide butyrique quadrichloré* nennen, ist zu Folge ihrer Analyse nach der Formel :

$$C_8 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_4 \end{matrix} \right\} O_3, HO$$

zusammengesetzt.

Diese Säure aetherificirt sich ebenfalls mit grofser Leichtigkeit.

Buttersäure, ein Product der Fäulnifs des Fibrins; von *Ad. Wurtz* *).

Ueberläfst man Fibrin sich selbst, während der Sommerhitze, so hat es sich nach Verlauf von acht Tagen vollständig verflüssigt. Die Flüssigkeit riecht nach faulem Käse und wird durch die Wärme coagulirt. Die letztere Eigenschaft rührt von Albumin her, welches man mit Leichtigkeit isoliren kann, wenn man die mit Wasser verdünnte filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, den Niederschlag wascht und durch einen Kohlensäurestrom zerlegt.

Man erhält eine Flüssigkeit, welche durch die Wärme coagulirt wird. Das Coagulum besitzt alle Eigenschaften des Albumins.

Die übrigen Fäulnifsproducte sind Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure und Ammoniak.

Die Buttersäure erhielt Wurtz auf folgende Weise rein. Die durch Fäulnifs entstandene Flüssigkeit wurde mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt, erhitzt und mit einem kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure versetzt. Alsdann wurde die von dem ausgeschiedenen Albumin abfiltrirte klare Flüssigkeit

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XI p. 253.

zur Hälfte destillirt. Das Destillat reagirte stark sauer, man neutralisirte es mit kohlensaurem Bleioxyd und verdampfte die Flüssigkeit. Bei einem gewissen Concentrationsgrad schied sich buttersaures Bleioxyd in Gestalt eines zähen Oeles aus, welches beim Abkühlen der Flüssigkeit zu einer weichen, harzartigen Masse erstarrte. Die Flüssigkeit wurde decantirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand in Alkohol wieder aufgelöst. Beim Vermischen mit Wasser trübte sich die alkoholische Lösung und liefs eine neue Quantität buttersauren Bleioxyds fallen. Dieses Salz wurde in schwachem Weingeist wieder aufgelöst und durch eine hinreichende Menge Kali zersetzt. Die filtrirte Lösung des Kalisalzes dampfte man nun beinahe bis zur Trockne ab; bei der Behandlung dieses Rückstandes schied sich die Buttersäure in Gestalt einer öligen Schichte aus, welche durch Destillation farblos erhalten wurde.

W. hat sich durch eine Menge vergleichender Versuche von der Identität seines Productes mit der Buttersäure überzeugt und seine Angabe durch zwei Zahlen befestigt. Er fand im Kalksalz 26,9 pC. Kalk (Rechnung 26,5 pC.), im Silbersalz 54,7 pC. Silber (Rechnung 55,4 pC).

Man könnte den Einwurf machen, die auf dem angedeuteten Wege erhaltene Buttersäure entstehe nicht aus dem Fibrin, sondern durch Oxydation der das Fibrin begleitenden fetten Materien. Allein Gay-Lussac hat nachgewiesen, dafs sich aus gefaultem Fibrin eine eben so grofse Menge von Fettsubstanzen ausziehen läfst, als das frische liefert. Ferner hat sich W. überzeugt, dafs das mit Alkohol und Aether erschöpfte Fibrin bei der Fäulnifs ebenfalls Buttersäure liefert.

Das mit Aether behandelte Fibrin geht nicht so leicht in Fäulnifs über; um sie einzuleiten, wurde es mit Wasser, dem sehr wenig Salzsäure beigemischt war, übergossen, worin es beträchtlich aufquoll.

Neutralisirte man nunmehr die Säure und entfernte sie dann durch Waschen, so stellte sich die Fäulnifs bald ein.

Nicht nur durch Fäulnifs verwandelt sich das Fibrin in einen flüchtigen fetten Körper. Wird ein Gemenge von reinem Fibrin mit Kalkkali in einem Oelbade bis auf 160 — 180° erhitzt, so bildet sich eine kleine Menge einer flüchtigen fetten Säure, welche mit dem Kali eine Verbindung eingeht, während Ammoniak und andere flüchtige Producte entweichen. Diese Säure besitzt die Eigenschaften der Buttersäure, indessen hat W. noch keine Analyse davon gemacht.

Die flüchtigen fetten Säuren stehen im engsten Zusammenhange mit den neutralen fetten Körpern; man begreift daher, dafs sich unter gewissen Umständen das Fibrin nicht nur in Buttersäure, sondern auch in einen neutralen fetten Körper verwandeln kann. Wäre man auch nicht im Stande, eine solche Umwandlung künstlich hervorzubringen, so wäre sie immerhin im Organismus gedenkbar.

Buttersäure im gegohrenen Gurkensafte.

Nach Versuchen von Marchand *) ist in dem Sauerkraute neben Milchsäure, die bekanntlich von Liebig **) zuerst nachgewiesen wurde, auch noch Buttersäure enthalten. M. überzeugte sich, dafs der gegohrene Saft der Gurken diese beiden Säuren gleichfalls enthält. Man vermischt die Flüssigkeit, in welcher die Gurken gegohren haben, mit Kalkmilch, welche eine Quantität Ammoniak entwickelt und die Fällung eines grünen

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXII S. 506.

**) Diese Ann. Bd. XXIII S. 113.

Niederschlages bewirkt, welcher aus milchsaurem Kalke und aufgelösten und aufgeschwemmten Pflanzenstoffen besteht. Die neutralisirte Flüssigkeit wird auf $^1/_6$ des ursprünglichen Volums eingedampft, von dem ausgeschiedenen milchsauren Kalke abfiltrirt und mit Schwefelsäure destillirt. Die übergehende Buttersäure wird an Baryt gebunden und der buttersaure Baryt mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nimmt hierbei ein zweites zerfliefsliches Barytsalz auf, das einer noch nicht näher untersuchten Säure angehört, die sich auch bei der Gährung der Erbsen erzeugt. M. erhielt aus 8 Quart Flüssigkeit 30 Grm. buttersauren Baryts.

Butyramid.

Chancel *) hat gefunden, dafs sich Buttersäureäther nach acht- bis zehntägiger Digestion mit Ammoniakflüssigkeit auflöst. Durch Abdampfen der Flüssigheit auf ein Drilltheil des ursprünglichen Volums, scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle von Butyramid aus:

$$\underbrace{C_8\ H_7\ O_3,\ C_4\ H_5\ O}_{\text{Buttersaures Aethyloxyd.}} + NH_3 = \underbrace{C_8\ H_7\ O_2,\ Ad}_{\text{Butyramid.}} + \underbrace{C_4\ H_5\ O,\ HO}_{\text{Alkohol.}}$$

Das Butyramid krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln von blendender Weifse. Es ist luftbeständig und schmilzt bei 115° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei dieser Temperatur erhalten sich langsam verflüchtigt. Das Butyramid ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch die Einwirkung der Alkalien zerlegt es sich in Buttersäure und Ammoniak.

*) Rev. scientif. T. XVIII p. 287.

Ueber die Destillationsproducte des buttersauren Kalkes;
von *G. Chancel* *).

Schon Chevreul hat bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalkes die Bildung eines flüchtigen Productes bemerkt, dessen Geruch an das ätherische Oel der Labiaten erinnert.

Loewig gab später für die Zusammensetzung dieses Körpers, welchen er Butyron nannte, die Formel :

$$C_6\ H_6\ O,$$

indem er für die wasserfreie Buttersäure die Formel :

$$C_7\ H_6\ O_3$$

aufstellte.

Die Correction der Buttersäureformel durch Pelouze und Gélis veranlafsten Ch. die Untersuchung dieses Körpers wieder aufzunehmen.

Erhitzt man einige Gramme reinen und wasserfreien buttersauren Kalkes mit Vorsicht, so geht fast farbloses reines Butyron über, in der Retorte bleibt reiner, vollkommen weifser kohlensaurer Kalk.

Gewöhnlich entwickelt sich hierbei, wenn man die Temperatur nicht zu rasch steigert, keine Spur Gas. Erhitzt man etwas zu stark, so entwickelt sich eine kleine Menge (3 — 4 pC.) von Schwefelsäure absorbirbaren Doppeltkohlenwasserstoffs.

Wendet man gröfsere Mengen buttersauren Kalkes auf einmal an, so ist die Ausscheidung von Kohle nicht zu vermeiden. Das Destillat ist stark braun gefärbt und enthält verschiedene Producte, unter denen indessen das Butyron stets Hauptproduct ist.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XII p. 146 und Journ. de pharm. 3 sér. T. VII p. 113.

Butyron.

Das rohe Destillat des buttersauren Kalkes ist ein Gemenge von drei Flüssigkeiten; es enthält Butyron, einen Körper der unter 100°, und einen dritten, welcher über 160° siedet. Man sammelt, was zwischen 140 und 145° übergeht. Durch eine nochmalige Destillation dieses Productes erhält man das Butyron rein.

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit von durchdringendem eigenthümlichen Geruch und brennendem Geschmack. Seine Dichtigkeit ist 0,83; es siedet bei 144°. Durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es ist fast unlöslich in Wasser, dem es indessen seinen eigenthümlichen Geruch mittheilt. Es löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol. Leicht entzündlich und mit rufsender Flamme verbrennbar. In Berührung mit Chromsäure entzündet es sich augenblicklich. An der Luft färbt es sich nicht, obgleich es eine grofse Menge Sauerstoff verschluckt.

Das Butyron hat die Formel :

$$C_7\ H_7\ O.$$

Berechnete Dampfdichte 4,0. Gefundene Dampfdichte 3,96. Die Formel : $C_7\ H_7\ O$ repräsentirt 2 Volumina Butyrondampf. Die Entstehung aus der Buttersäure ist der des Acetons aus Essigsäure analog :

$$\underbrace{C_8\ H_7\ O_3,\ CaO}_{\text{Buttersaurer Kalk.}} = \underbrace{C_7\ H_7\ O}_{\text{Butyron.}} + CO_2,\ CaO$$

Nitrobuttersäure.

Mischt man gleiche Theile Butyron und Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, so steigt das Butyron als dunkelroth gefärbte Flüssigkeit auf die Oberfläche derselben. Durch gelindes Erwärmen erfolgt eine sehr heftige Reaction, indem sich

eine Masse rother Dämpfe bildet. Man mufs sogleich die Einwirkung der Wärme unterbrechen. Läfst man die rothen Dämpfe, welche sich bei dieser Operation entwickeln, durch Wasser streichen, so sammelt sich auf der Oberfläche desselben eine flüchtige Flüssigkeit von angenehmem, an Buttersäureäther erinnerndem Geruch. Nachdem die rothen Dämpfe aufgehört haben, setzt man eine grofse Menge Wasser zu der Mischung von Salpetersäure und Butyron, wodurch sich am Boden des Gefäfses eine stickstoffhaltige Säure sammelt, welche durch wiederholtes Waschen gereinigt wird. Diese Säure und die ätherische Flüssigkeit sind die einzigen Producte dieser Reaction; es entwickelt sich keine Kohlensäure.

Die Nitrobuttersäure ist eine ölartige, stark gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch und zuckersüfsem Geschmack. Leicht entzündlich, mit rother Flamme verbrennend, unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, schwerer wie Wasser.

Die Nitrobuttersäure entsteht aus dem Butyron, indem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure substituirt wird. Sie ist zweibasisch. Ch. giebt die Formeln folgender Salze:

Freie Säure	$C_7 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + 2\,HO$
Kalisalz	$C_7 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \right.$
Neutrales Silbersalz	$C_7 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + 2\,AgO$
Saures Silbersalz	$C_7 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + \left\{ \begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix} \right.$
Bleisalz	$C_7 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + 2\,PbO.$

Die nitrobuttersauren Salze haben die gemeinsame charakteristische Eigenschaft, bei einer 100° nahen Temperatur sich mit einer kleinen Explosion zu entzünden.

Durch Vermischen von nitrobuttersaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, wird das neutrale Salz in Gestalt eines gelben Niederschlages gefällt, welcher schnell violett wird. Er löst sich in vielem Wasser und krystallisirt daraus.

Die wässerige Lösung dieses Salzes bietet ein eigenes Phänomen. Erhitzt man sie zum Sieden, so wird 1 Aeq. Basis gefällt und durch Wasser ersetzt; aus der filtrirten Lösung krystallisirt das saure Salz.

Chlorobutyrèn.

Wird Butyron mit Phosphorchlorid destillirt, so bildet sich neben Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure eine chlorhaltige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Die Reaction geht nicht leicht von Statten, und um ein reines Product zu erhalten, mufs man die Destillation mit Phosphorchlorid sehr oft wiederholen.

Die Flüssigkeit ist klar, farblos, leichter als Wasser, unauflöslich in dieser Flüssigkeit, löslich dagegen in allen Verhältnissen in Alkohol. Der Siedpunkt dieser Verbindung liegt bei 116°.

Die Analyse führte zu der Formel :

$$C_{14}\ H_{18}\ Cl.$$

Es wurde jedoch ein wenig zu viel Kohle erhalten, was Ch. der Gegenwart einer kleinen Menge von unzersetztem Butyron zuschreibt.

Butyral.

Das rohe Destillat des buttersauren Kalkes enthält, wie bereits erwähnt wurde, einen Körper, welcher unter 100° C siedet. Durch häufig wiederholte, fractionirte Destillationen gelang es Ch., dieses Product zu isoliren; es ist der wahre Aldehyd der Buttersäure, für welches Ch. als Abkürzung von Butyraldehyd, den Namen *Butyral* vorschlägt.

Das Butyral ist eine farblose, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,821 (bei 22° C); es siedet bei 95° C. Es löst eine kleine Quantität Wasser auf und ist selbst ein wenig in dieser Flüssigkeit löslich. Es löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol, Aether, Holzgeist und Kartoffelfuselöl. Sein Dampf brennt mit leuchtender, schwachblau gerandeter Flamme. Mit Chromsäurekrystallen in Berührung, entzündet sich diese Flüssigkeit mit einer Art von Explosion. Die durch ein Gemische von Aether und fester Kohlensäure erzeugte Kälte bringt das Butyral nicht zum Festwerden, während das Butyron bei dieser Temperatur augenblicklich zu einer Krystallmasse erstarrt.

In einer verschlossenen Flasche der Berührung des Sauerstoffes überlassen, färbt sich das Butyral nicht allein, es erlangt auch nach einiger Zeit eine sehr deutliche saure Reaction und löst sich alsdann zum grofsen Theil in Wasser. Die Gegenwart von Platinschwamm befördert diese Sauerstoffabsorption in hohem Grade; an die Stelle des dem Butyral eigenthümlichen Geruches tritt der Geruch der Buttersäure; die Flüssigkeit zerlegt kohlensauren Kalk unter Aufbrausen, und die filtrirte Lösung enthält nunmehr buttersauren Kalk.

Wird das Butyral mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, so erfolgt eine Reduction des Oxyds ohne Gasentwickelung und die Flüssigkeit enthält ein Silbersalz, welches keine Buttersäure, sondern wahrscheinlich eine neue Säure, Butyralsäure (butterige Säure, *acide butyreux*) enthält, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Aldehydsäure entspricht.

Das Butyral liefert, wenn man es nach der von Liebig für den Aldehyd der Essigsäure angegebenen Methode mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd behandelt, mit derselben Leichtigkeit einen spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber. Diese Eigenschaft gehört vielleicht allen Körpern dieser Klasse an.

Chlor und Brom zerlegen das Butyral mit Heftigkeit, es entstehen neue chlor- und bromhaltige Producte. — Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung rother Dämpfe. Das Butyral geht keine bestimmte Verbindung mit trockenem Ammoniak ein.

Die Zusammensetzung des Butyrals wird durch die Formel:

$$C_8\ H_8\ O_2$$

ausgedrückt. Ch. hat aufser der Analyse auch die Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers gemacht. Diese Dichtigkeit ist, wenn man eine vierfache Condensation annimmt, 2,512. Gefunden wurde 2,61. Der kleine Ueberschufs rührt wahrscheinlich von einer unbedeutenden Verunreinigung durch Butyron her.

Auffallend ist das Verhalten des Butyrals zur rauchenden Schwefelsäure; es löst sich unter Temperaturerhöhung und färbt dieselbe tief dunkelroth. Man beschleunigt die Action, indem man bis zu 100° erwärmt, wobei sich schweflige Säure entwickelt und das Gemenge braun, aber nicht schwarz wird. Behandelt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse kohlensauren Baryts, so erhält man reinen *buttersauren* Baryt. Das Barytsalz, welches Ch. auf diese Weise erhielt, war aus einer warmen Auflösung krystallisirt und nach der Formel:

$$C_8\ H_7\ O_3,\ Ba\,O + 2\ HO$$

zusammengesetzt. Pelouze und Gélis *) haben ein Barytsalz mit 4 Aeq. Wasser, Lerch **) hat den wasserfreien, *buttersauren* Baryt analysirt. Das Salz mit 4 Aeq. Wasser *schmilzt* bei 100°, eine Eigenschaft, welche die beiden anderen Salze nicht besitzen.

Die Umwandlung des Butyrals in Buttersäure, durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, ist in hohem Grade

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLVII S. 248.

**) Ebendaselbst Bd. XLIX S. 218.

interessant. Die Schwefelsäure wirkt hier rein als Oxydationsmittel. Die Reaction veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_8\ H_8\ O_2}_{\text{Butyral.}} + 2\ SO_3 = \underbrace{C_8\ H_8\ O_4}_{\text{Buttersäurehydrat.}} + 2\ SO_2$$

Ch. schliefst seine Abhandlung mit einer Zusammenstellung der Verbindungen, welche sich seiner Ansicht nach als Aldehyde betrachten lassen:

Aldehyd	$C_4\ H_4\ O_2 + 2\ O = C_4\ H_4\ O_4$ = Essigsäure.
Acrolein	$C_6\ H_4\ O_2 + 2\ O = C_6\ H_4\ O_4$ = Acrylsäure.
Butyral	$C_8\ H_8\ O_2 + 2\ O = C_8\ H_8\ O_4$ = Buttersäure.
Valeraldehyd	$C_{10}\ H_{10}\ O_2 + 2\ O = C_{10}\ H_{10}\ O_4$ = Valeriansäure.
Bittermandelöl (?)	$C_{14}\ H_6\ O_2 + 2\ O = C_{14}\ H_6\ O_4$ = Benzoësäure.
Zimmtöl (?)	$C_{18}\ H_8\ O_2 + 2\ O = C_{18}\ H_8\ O_4$ = Zimmtsäure.
Cuminol	$C_{20}\ H_{12}\ O_2 + 2\ O = C_{20}\ H_{12}\ O_4$ = Cuminsäure.
Wachs (?)	$C_{38}\ H_{38}\ O_2 + 2\ O = C_{38}\ H_{38}\ O_4$ = Stearinsäure.

Bei der Destillation von Leinöl mit Salpetersäure, hat Sacc *) ein schmieriges, citronengelbes Harz erhalten, welches sich seiner Zusammensetzung nach als Suberal, als der Aldehyd der Korksäure betrachten liefse:

$$C_8\ H_7\ O_2 + 2\ O = C_8\ H_7\ O_4 = \text{Korksäure.}$$

Diese Verbindung widersteht der Einwirkung der Salpetersäure sehr lange, verwandelt sich aber vollständig in Korksäure.

Ueber einige weinsaure und traubensaure Salze und ein besonderes Verhalten des Kupferoxyds;

von *Werther* **).

Weinsäure und Kupferoxyd.

Weinsaures Kupferoxyd erhielt W. durch Fällung von weinsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Auf-

*) Annal der Chem. und Pharm. Bd. LI S. 227.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 385.

lösung von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in Weinsäure. In beiden Fällen stellt es ein Pulver dar von hellgrüner Farbe, welche nach dem Waschen noch reiner hervortritt. Das Salz ist in 310 Thl. kochenden und 17,15 Thl. kalten Wassers löslich; es besitzt die Zusammensetzung:

$$\overline{T}, CuO + 3\ HO\ ^{*})$$.

Wird dieses Salz mit einer Natronlösung übergossen, so löst es sich auf, und es kann aus dieser Lösung durch Alkohol eine Doppelverbindung ausgefällt werden. Diese Verbindung ergab jedoch bei der Analyse einen variirenden Natrongehalt. Durch Krystallisation konnte W. keine Doppelverbindung aus der erwähnten Lösung bekommen; beim Verdampfen im Wasserbade sowohl, als im leeren Raume, zersetzte sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Die gesuchte Doppelverbindung kann jedoch erhalten werden, indem man weinsaures Kupferoxyd in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron einträgt. Es entweicht Kohlensäure und es bildet sich eine intensiv blaue, vollkommen neutrale Flüssigkeit, welche vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft, warzenförmig gruppirte Krystalle liefert. Etwas gröfsere Krystalle erhält man durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe. In beiden Fällen aber scheidet sich bei starker Concentration der Flüssigkeit eine geringe Menge Kupferoxydul aus, welches in kleinen Flittern auf der Lösung schwimmt. Um die sich bildenden Krystalle nicht durch dasselbe verunreinigt zu erhalten, ist es zweckmäfsig, bis zu diesem Punkte im Wasserbade einzudampfen, zu filtriren und unter der Luftpumpe oder einer Glocke

---

*) Trommsdorff (Ann. der Pharm. Bd. IV S. 199) beschreibt ein Salz, welches nach der Formel:

$$\overline{T} + CuO$$

zummengesetzt ist. Dieses Salz konnte indessen W. nicht wieder erhalten.

mit Schwefelsäure krystallisiren zu lassen. Die Krystallhaut, welche nach einiger Zeit die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt, ist rein; die auf dem Boden des Gefäfses ausgeschiedene blaue, weniger deutliche krystallinische Masse wird in wenig warmem Wasser wieder gelöst und auf dieselbe Weise bis zum Erscheinen der Krystallhaut verdampft. Die auf diesem Wege erhaltenen Krystalle haben eine schön blaue Farbe, lösen sich ohne Zersetzung leicht in warmem, weniger leicht in kaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral und ist durch Alkalien nicht fällbar. Längere Zeit mit denselben in Berührung, zerlegen sie das Salz in Kupferoxydul und eine schwarze kohleähnliche Substanz, welche sich ausscheidet. Durch Alkohol wird das Salz aus der wässerigen Lösung als hellblaues, amorphes Pulver gefällt.

Nach der Analyse von W. ist dieses Salz nach der Formel:

$$\overline{T}, NaO + \overline{T}, CuO + 2\ CuO + 7\ HO$$

zusammengesetzt.

Die Bildung des Salzes erfolgt nach der Gleichung:

$$3(\overline{T}, CuO) + 2\,NaO = (\overline{T}, NaO + \overline{T}, CuO, 2CuO) + \overline{T}, NaO.$$

Die syrupartige Beschaffenheit der Mutterlauge verhinderte indessen W., das letzte Glied des zweiten Theils der obigen Gleichung daraus darzustellen.

Traubensaures Kupferoxydnatron.

Rührt man traubensaures Kupferoxyd *) mit wenig Wasser an, versetzt dasselbe mit so viel Natron, als eben zu seiner Auflösung nöthig ist, und giefst dann vorsichtig über diese Lösung eine Schichte absoluten Alkohol, so scheiden sich an der Grenze der beiden Schichten an der Wand des Gefäfses nadelförmige Krystalle aus, und unterhalb dieser und auf dem Boden des Gefäfses findet sich eine Anzahl tafelfömiger Krystalle. Beide Salze

*) Diese Annal. Bd. XLI S. 25.

lassen sich sowohl ihrer Form als Farbe wegen leicht trennen. Sie haben aber dieselbe Zusammensetzung, nämlich :

$$\overline{R}, NaO + CuO, HO + 3 HO.$$

W. vergleicht diese eigenthümliche Klasse von Salzen, in denen das Kupferoxydhydrat aus seiner ursprünglichen Verbindung ausgeschieden, der neuen Verbindung gewissermafsen als Hydratwasser folgt, mit den Verbindungen, welche manche Salze mit mehr oder weniger indifferenten organischen Substanzen eingehen. (Kochsalz mit Traubenzucker. Salpetersaures Silberoxyd mit Harnstoff).

Die Existenz von Salzen, welche die angegebene Constitution besitzen, gestattet eine Vorstellung über die Ursache des Verhaltens der Weinsäure gegen mehrere Metalloxyde, welche bekanntlich bei Gegenwart dieser Säure durch die Alkalien nicht gefällt werden.

Weinsaures Bleioxyd.

Durch Versetzung von neutralem essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd mit weinsaurem Kali, erhielt W. ein loses, weifses, abfärbendes, sich weich anfühlendes Pulver, welches nach der Formel :

$$\overline{T}, PbO + 2 HO$$

zusammengesetzt ist.

Von den Doppelsalzen, welche die Wein- und Traubensäure nach der Analogie des Brechweinsteins bilden, sind schon mehrere untersucht. Wir kennen die des weinsauren Natrons, Ammoniaks, Silberoxyds, Bleioxyds und der Baryterde mit weinsaurem Antimonoxyd *), in welchem Falle die erstgenannten Basen die Stelle des Kalis im Tartarus antimonialis eingenommen haben,

*) Vergl. Dumas und Piria, diese Ann. Bd. XLIV S. 66.

und umgekehrt sind auch derartige Doppelsalze dargestellt, in denen das Antimonoxyd durch einen andern Körper, welcher 3 Atome Sauerstoff enthält, ersetzt wird. Unter diesen letzteren ist die von Mitscherlich *) beschriebene Verbindung des Weinsteins mit arseniger Säure eines der interessantesten.

W. hat einige analoge Doppelsalze der Traubensäure untersucht **). Da die Darstellung dieser Salze nicht ganz einfach ist, so geben wir in Folgendem das von W. beschriebene Verfahren.

Traubensaures Kali - arsenige Säure.

Man erhält dieses Salz durch Digestion von saurem traubensaurem Kali mit der entsprechenden Quantität arseniger Säure, leichter jedoch, wenn man zu einem Atom neutralen traubensauren Kalis ein Atom Traubensäure und ein Atom arseniger Säure zusetzt. Am zweckmäfsigsten hat W. es gefunden, zu der kochenden Lösung des neutralen traubensauren Kalis in kleinen Portionen abwechselnd erst arsenige Säure, dann Traubensäure zuzusetzen, und zwar so, dafs er mit ersterer anfing und dieselbe immer bis zur letzten Portion Traubensäure vorherrschen liefs. Die Lösung geschieht aufserordentlich schwierig, namentlich wenn die ganze Quantität Traubensäure auf einmal angewandt wird. Um eine Unze Säure mit den entsprechenden Mengen Kali und arseniger Säure zu vereinigen, bedarf es drei- bis vierstündigen anhaltenden Kochens. Sollte sich zu viel saures Kalisalz ausscheiden, so ist es am besten, einen grofsen Ueberschufs an Wasser zuzufügen und das Kochen bis zu einer gewissen nicht starken Concentration fortzusetzen. Es scheiden sich dann beim Erkalten grofse rhombische Prismen aus, die auf

*) Lehrb. 2. Aufl. II 2. S. 491.

**) Vergl. Fresenius über Doppelsalze der Wein- und Traubensäure mit Kali und Natron u. s. w. Diese Ann. Bd LIII. S. 229.

einer dicken Lage eines krystallinischen Salzes aufsitzen. Diese Lage zeigt beim Auseinandernehmen ebenfalls kleine prismatische Krystalle derselben Art, die übrige Masse aber besteht gröfstentheils aus saurem traubensaurem Kali. Defshalb mufs die den Boden des Krystallisationsgefäfses bedeckende Kruste entweder durch Auslesen von den prismatischen Krystallen befreit, oder noch einmal in wenig heifsem Wasser (wobei das zweifach-traubensaure Kali meist zurückbleibt) aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft werden. Das Erstere hat W. vorgezogen, weil beim Wiederauflösen ein grofser Theil des schon gebildeten Doppelsalzes sich wieder zersetzt.

Eigenschaften des Salzes. Es sind grofse, wohlausgebildete, bestimmbare Krystalle mit Perlmutterglanz der Flächen, den sie nach einiger Zeit zum Theil verlieren, indem sie stellenweise verwittern. Bis 100° erhitzt, verlieren die Krystalle 4,226 pC. (ungefähr die Hälfte) ihres Krystallwassers, sämmtliches Wasser geben sie zwischen 155 — 170° ab; von da an können sie, ohne sich irgend zu verändern oder Wasser abzugeben, bis 250° erhitzt werden, dann färben sie sich bräunlich und bei 255° fangen sie an, Wasser- und brenzliche, knoblauchartig riechende Dämpfe zu verbreiten. Das seines Krystallwassers ganz beraubte Salz löst sich in wenig warmem Wasser vollständig auf, zersetzt sich aber, zur Krystallisation abgedampft, gröfstentheils in zweifach-traubensaures Kali, welches zuerst in kleinen Krystallen sich ausscheidet, und in arsenige Säure, welche selbst bei einer starken Concentration der Flüssigkeit noch gelöst bleibt. Bei + 16° C löst sich 1 Theil des Doppelsalzes in 7,96 Theilen Wassers.

Das Salz besitzt nach der Analyse von W. die Zusammensetzung:

$$\overline{R}, KO + \overline{R}, AsO_3 + 3\ HO.$$

Traubensaures Natron - arsenige Säure.

Dieses Doppelsalz läfst sich weit leichter darstellen als das vorhergehende. Ein Theil Traubensäure wurde in zwei Hälften getheilt, die eine davon mit Natron gesättigt, die andere nach und nach abwechselnd mit der arsenigen Säure zur kochenden Lösung der ersteren zugesetzt und nun ein wenig eingedampft. Beim Erkalten setzte die Lösung schöne, gut ausgebildete Krystalle ab, die Mutterlauge gab beim weiteren Eindampfen noch eben solche, aber kleinere und mehr glasglänzende Krystalle, und fast die ganze Quantität der angewandten Traubensäure, des Natrons und der arsenigen Säure wurde als Doppelsalz gewonnen.

Eigenschaften des Salzes. Es bildet grofse, gut bestimmbare luftbeständige Krystalle mit lebhaftem Perlmutterglanz der Flächen. Bis 100° erhitzt, verliert es 10,646 pC., ungefähr 4 Atome seines Krystallwassers, bis 130° giebt es den Rest ab, bei 275° zersetzt es sich. Wird das entwässerte Salz mit kaltem Wasser übergossen, so löst es sich unter Wärmeentwickelung leicht auf und krystallisirt aus der Lösung in derselben Form, aber mit reinem Glasglanz seiner Flächen wieder heraus, fast ohne einen Verlust der angewandten Quantität. Es ist in 14,59 Theilen Wasser von + 19° C löslich.

Für die Zusammensetzung dieses Salzes fand W. die Formel:

$$\overline{R}, NaO + \overline{R}, AsO_3 + 5\ HO.$$

Traubensaures Ammoniak - arsenige Säure.

Auf dieselbe Weise, wie die eben angeführten, erhält man auch dieses Doppelsalz, aber in weit geringerer Ausbeute. Denn sobald zu dem neutralen traubensauren Ammoniak die andere Quantität Traubensäure nebst der entsprechenden Menge arseniger Säure zugesetzt wird, scheidet sich zweifach-traubensaures

Ammoniak aus und diefs läfst sich nicht verhindern, selbst wenn man zu dem neutralen Salz viel Wasser, dann erst einen Antheil arseniger Säure und nach langer Digestion erst die übrige Traubensäure zusetzt. Das zweifach-traubensaure Ammoniak kann selbst nach stundenlangem Kochen mit hinreichender arseniger Säure nicht aufgelöst werden; ist es daher abfiltrirt und die Flüssigkeit ein wenig eingedampft, so scheidet sich das Doppelsalz in grofsen Krystallen aus, die frei von jeder Einmengung sind.

Eigenschaften. Das Doppelsalz krystallisirt in gut bestimmbaren, wohl ausgebildeten Krystallen, welche, der Luft ausgesetzt, nach kurzer Zeit verwittern. Es ist in 10,62 Theilen Wasser von + 15° C löslich. In Wasser gelöst und zur Krystallisation abgedampft, zersetzt es sich meistentheils, wie das Kalisalz, man erhält nur wenig der angewandten Krystalle wieder. Etwas über 100° erhitzt, verliert das trockne Salz neben Wasser auch Ammoniak.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$\overline{R}, NH_4O + \overline{R}\, AsO_3 + HO$$

ausgedrückt.

Zur Vergleichung hat W. auch das der letzten Verbindung correspondirende weinsaure Salz nochmals näher untersucht. Man erhält es sehr schwierig, es bedarf lange anhaltenden Kochens, ehe die nach dem Atomgewicht zusammengemischten Bestandtheile sich lösen. Zur Krystallisation abgedampft, bildet sich auf der Lösung zuerst eine Kruste von saurem weinsaurem Ammoniak, dem etwas arsenige Säure beigemischt ist. Entfernt man dieselbe und dampft weiter ein, so bildet sich eine neue, und diefs wiederholt sich drei- bis viermal, bis man aus dem geringen Reste der concentrirten Mutterlauge sehr grofse und gut bestimmbare Krystalle von lebhaftem Glanz erhält, die sehr leicht, in der warmen Hand augenblicklich, verwittern. In Bezug auf ihre Zersetzbarkeit, theilen sie die Eigenschaften des trauben-

sauren Ammoniakdoppelsalzes, sind aber leichter in Wasser löslich als dieses. Ihre Zusammensetzung wurde ganz dem analogen traubensauren Salze entsprechend gefunden, nämlich :

$$\overline{T}, N H_4 O + \overline{T} AsO_3 + HO.$$

Milchsäureäther und milchsaures Cadmiumoxyd.

Lepage *) hat den Milchsäureäther erhalten, indem er zwei Theile trocknen milchsauren Kalkes, 2 Th. rectificirten Alkohols und 1½ Th. concentrirte englische Schwefelsäure destillirte. Die Destillation mufs unterbrochen werden, sobald der Rückstand anfängt sich zu bräunen. Das über Chlorcalcium rectificirte Destillat stellt nach L. reines milchsaures Aethyloxyd dar. Eine Analyse davon wurde indessen nicht gemacht.

Lepage beschreibt folgende Eigenschaften des Milchsäureaethers. Er ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, deren Geruch an Rum erinnert. Seine Dichtigkeit ist bei 9° C. 0,866. Sein Siedpunkt liegt bei 77°. Er löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Alkalien zerlegen ihn in Milchsäure und Alkohol.

Die entsprechende Methylverbindung konnte L. auf dem angedeuteten Wege nicht erhalten.

Milchsaures Cadmiumoxyd krystallisirt in kleinen, weifsen Nadeln, welche in 8—9 Th. kalten, in 4 Th. heifsen Wassers löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Das Salz bietet ein eigenthümliches Krystallisationsphänomen dar. Die heifs gesättigte Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, selbst nicht nach Ver-

---

*) Journ. de chim. méd. 2 sér. T. X. p. 8. u. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI p. 377.

lauf von 8 Tagen. Wenn man aber von neuem erhitzt, bis sich ein Krystallhäutchen bildet, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Krystallmasse.

Untersuchungen über den Mannit;

von *Favre* *).

Der Mannit verbindet sich mit dem Bleioxyde, wenn man seine concentrirte wässrige Auflösung in eine ammoniakalische Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giefst, mit der Rücksicht, dafs ein Ueberschufs von Bleisalz bleibt. Beim Erkalten setzen sich amianthartige Lamellen ab, welche nach der Formel

$$C_6 \ H_5 \ O_4 + 2 \ PbO$$

zusammengesetzt sind.

In dieser Verbindung sind also aus dem Mannit $C_6 H_7 O_6$ **) zwei Aequivalente Wasser ausgetreten und durch Bleioxyd vertreten.

Das Wasser zerlegt diese Verbindung; es entsteht ein basisches Product, welches die Formel

$$C_6 \ H_5 \ O_4 + 3 \ PbO$$

hat.

Den Mannit kann man aus diesen Verbindungen mit allen seinen Eigenschaften wieder darstellen.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XI p. 71.

**) Vgl. auch die Abhandlung von Knop u. Schnedermann (diese Ann. Bd. XLI. S. 132), welche die Zusammensetzung des Mannits durch die Formel $C_6 H_9 O_6$ darstellen.

Auch mit andern Basen scheint sich der Mannit verbinden zu können; Kali, Kalk, Baryt verändern ihn selbst beim Sieden nicht, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

Silberoxyd wird von Mannit schnell reducirt.

Wird der Mannit mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht eine copulirte Säure, welche mit Kalk und Baryt lösliche Salze bildet. Man entfernt die überschüssige Schwefelsäure zuerst mit kohlensaurem Kalk, alsdann mit essigsaurem Baryt. Der mannitschwefelsaure Kalk ist löslich in Wasser, unlöslich dagegen in Alkohol, kann also leicht von dem beigemengten essigsauren Kalk u. s. w. getrennt werden.

Bleiessig bewirkt in der Auflösung dieses Salzes einen reichlichen Niederschlag, welchen Favre nach der Formel

$$2\ SO_3,\ C_6\ H_5\ O_4 + PbO\ ^{*})$$

zusammengesetzt fand.

Die Mannitschwefelsäure kann durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschieden werden; sie zerlegt sich beim Kochen.

Wird Mannit mit dem achtfachen Gewichte Kalk destillirt, so bildet sich ein ölartiges Product, welches an die Eigenschaften des Metacetons erinnert.

Ueber den Amylalkohol;

von *Balard* **).

Es ist bekannt, dafs die geringeren Weinbranntweine einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack besitzen. Dieser

---

*) Vgl. die oben citirte Abhandlung.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XII. p. 294.

Geruch rührt von einem complexen Oele her, welches in grofser Menge erhalten werden kann, wenn man die Destillation der Weintrebern (*marc de raisin*) nach dem Uebergehen der alkoholhaltigen Producte noch eine Zeit lang weiter fortsetzt.

Dieses Oel besteht nun nach der Untersuchung Balard's vorzugsweise aus *Oenanthsäureäther* und der ölartigen Verbindung, welche unter dem Namen *Kartoffelfuselöl* bekannt ist. Um letzteres daraus auszuscheiden, destillirt man das rohe Oel und fängt die Producte, welche zwischen 130 und 140° übergehen, besonders auf. Dieses Liquidum behandelt man mit Kalihydrat, und destillirt von neuem. Was bei 132° übergeht, ist reiner Amylalkohol, C_{10} H_{12} O_2.

B. hat mit dem auf diesem Wege dargestellten Product eine grofse Reihe von Amylverbindungen dargestellt.

Amylchlorür (*Chloramyläther*) C_{10} H_{11} Cl wird erhalten durch Destillation einer Mischung von Amylalkohol und Chlorwasserstoffsäure. Diese Verbindung, welche bereits von Cahours studirt worden ist, siedet bei 100—101°. Ihre Dampfdichtigkeit ist 3,71, welches 4 Vol. entspricht.

Amyloxyd (*Amyläther*) C_{10} H_{11} O. Es gelang B. nicht, durch Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Chlorzink auf Fuselöl die gesuchte Verbindung zu erhalten. Das Amyloxyd kann aber leicht dargestellt werden, wenn man das Amylchlorür *in einer* zugeschmolzenen Röhre mit einer alkoholischen Kalilösung zersetzt. Es bildet sich bei diesem schon auf das Chloräthyl angewendeten Processe neben Chlorkalium eine bei 111 — 112° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche dem Aethyloxyd correspondirt, und durch die oben angegebene Formel ausgedrückt wird.

Amylschwefelwasserstoffäther (*Amylsulfür*) C_{10} H_{11} S. Wenn man bei dem zur Darstellung des Amyläthers angegebenen Verfahren das Kali mit Schwefelkalium vertauscht, so erhält

man eine bei 216° siedende, im höchsten Grade nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 6,08, entsprechend 2 Vol. Dampf.

Amylmercaptan *) (*Amylsulfür - Schwefelwasserstoff*) $C_{10}H_{11}S + HS$. Es bildet sich durch die Einwirkung einer alkolischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf Amylchlorür in verschlossenen Gefäfsen. Es ist nach B. eine bei 125° siedende Flüssigkeit von sehr widerlichem Geruch. Seine Dampfdichte ist 3,83, entsprechend 4 Vol.

Indem man eine Lösung von Kali in Amylalkohol mit einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in derselben Flüssigkeit behandelt, erhält man eine dem Zeise'schen xanthogensauren Kali**) analoge Verbindung. Das *amylxanthogensaure Kali* ist nach der Analyse B.'s wasserfrei und hat die Zusammensetzung $2\,CS_2, C_{10}H_{11}O, KO$.

Amylcyanür. Durch Destillation von Cyankalium mit amylschwefelsauren Salzen oder mit Amyloxaläther, noch leichter aber durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Amylchlorür, erhält man eine, dem von Pelouze beschriebenen Aethylcyanür analoge, bis jetzt noch nicht näher untersuchte Verbindung.

Ebenso wie mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich der Amylalkohol auch mit den Sauerstoffsäuren.

Amyloxalsäure. Oxalsäure löst sich beim Erwärmen in Amylalkohol auf. Behandelt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, so erhält man ein lösliches Salz; es ist oxalamylsaurer Kalk, der nach der Formel

$$2\,C_2O_3, C_{10}H_{11}O, CaO + 2\,HO$$

---

*) S. auch die schon viel früher erschienenen Angaben von Krutzsch über diese Verbindung. Diese Ann. Bd. LII S. 317.

**) Vgl. diese Ann. Bd. LII S. 318.

zusammengesetzt ist und zur Darstellung der analogen Kali- und Silberverbindung (welche letztere wasserfrei ist) dienen kann.

Amyloxaläther, (*Oxalsaures Amyloxyd*) $C_2\ O_3,\ C_{10}\ H_{11}\ O$. Unterwirft man die ölige Amyloxalsäure der Destillation, so geht bei 262° eine stark nach Wanzen riechende Flüssigkeit über, welche oxalsaures Amyloxyd ist. Dampfdichte 8,02, entsprechend 2 Vol.

Mit Ammoniakflüssigkeit liefert dieser Aether Oxamid, mit wasserfreiem Ammoniak Oxamylan, welches sich durch siedendes Wasser und alkalische Lösungen in Oxaminsäure und Amylalkohol verwandelt.

Amylweinsäure. Wenn man eine Mischung von gewöhnlicher Weinsäure und Amylalkohol der Destillation unterwirft, so geht in die Vorlage eine saure Flüssigkeit und ein aetherisches Product, welche beide von B. noch nicht näher untersucht worden sind. In der Retorte bleibt eine syrupartige Masse, welche nach Verlauf von 24 Stunden eine weifse, ebenfalls nicht näher bekannte Materie absetzt, die man durch Aether von der anhängenden Mutterlauge befreien kann. Wird die davon getrennte Flüssigkeit, welche einen unerträglich bitteren Geschmack besitzt, mit kohlensaurem Kalk behandelt, so bildet sich ein in der Wärme mehr als in der Kälte lösliches Salz, welches beim Erkalten der Flüssigkeit in perlmutterglänzenden Lamellen von dem charakteristischen fettigen Aussehen anschiefst, welches die Amylaethersalze auszeichnet.

Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schlägt aus diesem Salze die Verbindung $C_8\,H_4\,O_{10} + C_{10}\,H_{11}\,O$ AgO *amylweinsaures Silberoxyd*, nieder.

Amylvalerianäther, (*valeriansaures Amyloxyd*) $C_{10}\ H_9\ O_3 + C_{10}\ H_{11}\ O$. Durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Amylalkohol erhielten Dumas und Stafs *) bekanntlich Valerian-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S. 157.

säure. Diese Säure entsteht auch durch die Einwirkung von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali auf Fuselöl. Bei dieser Reaction bildet sich gleichzeitig eine ätherische Flüssigkeit, welche schon Dumas und Stafs beobachtet haben, von der sie es jedoch unentschieden liefsen, ob sie *Valeraldehyd* oder *Amylvalerianäther* sey. Die Versuche B.'s lassen keinen Zweifel, dafs der auf diesem Wege gebildete Körper valeriansaures Amyloxyd ist. B. hat ihn direct aus Valeriansäure und Fuselöl dargestellt. Diese Verbindung siedet bei 196° beiläufig. Dampfdichte 6,01, entsprechend 4 Vol.

Diese Verbindung ist nach derselben Formel zusammengesetzt, wie der Aldehyd der Amylreihe, von dem sie sich aber wesentlich durch das Verhalten gegen Kali unterscheidet; sie wird durch Kali in Baldriansäure und Fuselöl zerlegt. Aus den Beobachtungen B.'s scheint übrigens hervorzugehen, dafs der Amylaldehyd ebenfalls existirt. B. bemerkt bei dieser Gelegenheit, dafs man durch Destillation der wässrigen Flüssigkeit, die durch Behandlung von Fuselöl mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten wird, und durch Zerlegung des Amylvalerianäthers mittelst Kali ziemlich beträchtliche Quantitäten von Valeriansäure erhalten kann.

Salpetrigsaures Amyloxyd $NO_3, C_{10}H_{11}O$. In der Kälte ist die Salpetersäure ohne Einwirkung auf Amylalkohol, aber schon bei gelindem Erwärmen erfolgt eine stürmische Reaction, die man durch Abkühlen mäfsigen mufs. In der Retorte bleibt eine braune Flüssigkeit, aus welcher B. Valeriansäure erhielt, und in der er gleichfalls Amylaldehyd vermuthet. Das Destillat enthält valeriansaures Amyloxyd, Amylaldehyd, Blausäure und salpetrigsaures Amyloxyd. Um letzteres rein zu erhalten, unterwirft man das Destillat einer neuen Destillation, und rectificirt, was unter 100° übergeht, nochmals mit Kali. Auf das bei 96° übergehende Liquidum, welches reines salpetrigsaures Amyloxyd

ist, wirkt das Kali nur äufserst langsam ein. Man kann diese Verbindung auch direct durch Einleiten von Salpetersäure in Amylalkohol erhalten.

Dampfdichte 4,07, entsprechend 4 Vol.

Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Amylalkohol entstehen.

Unter den Agentien, deren Einwirkung B. versuchte, um dem Amylalkohol Wasser zu entziehen, liefert das Chlorzink die einfachsten Resultate. Man zerlegt auf diese Weise den Amylalkohol in drei Kohlenwasserstoffe von ungleicher Flüchtigkeit, welche sämmtlich mit dem ölbildenden Gase isomer sind.

Der flüchtigste siedet bei + 39°, seine Formel ist $C_{10}\ H_{10}$.

Der andere kocht bei 160°; er hat dieselbe Zusammensetzung, allein eine doppelte Dampfdichte, mufs also durch die Formel $C_{20}\ H_{20}$ ausgedrückt werden. Zwischen 250 und 270° endlich geht ein Oel über, dessen Dampfdichte nahezu die vierfache des ersten ist; sein Geruch ist sehr angenehm und unterscheidet sich wesentlich von dem camphorartigen des zweiten, und dem Geruch nach faulem Käse des ersten Productes.

B. bezeichnet diese Producte mit den Namen :

Amylen	Siedp. 39
Paramylen	» 160
Metamylen	

Uebersicht der in die Amylreihe gehörenden Verbindungen:

Amyloxydhydrat (Fuselöl)	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ HO$
Amyloxyd	$C_{10}\ H_{11}\ O$
Amylchlorür	$C_{10}\ H_{11}\ Cl$
Amylsulfür	$C_{10}\ H_{11}\ S$
Amylsulfür-Schwefelwassertoff	$C_{10}\ H_{11}\ S + H\ S$
Amylxanthogens. Kali	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ KO + 2\ C\ S_2$
Amyloxalsaurer Kalk	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ CaO + 2\ C_2\ O_3 + 2\ HO$
Amyloxalsaures Silberoxyd	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ AgO + 2\ C_2\ O_3$
Amylweinsaures Silberoxyd	$C_{10}\ H_{11}\ O,\ AgO + C_8\ H_4\ O_{10}$

Oxalsaures Amyloxyd	C_{10} H_{11} O, C_2 O_3
Oxamylan / Oxaminsaures Amyloxyd	C_{10} H_{11} O, C_4 O_5 N_2 H_2
Valeriansaures Amyloxyd	C_{10} H_{11} O, C_{10} H_9 O_3
Salpetrigsaures Amyloxyd	C_{10} H_{11} O, NO_3
Amylen	C_{10} H_{10}
Paramylen	C_{20} H_{20}
Metamylen	C_{40} H_{40} (?)

Ueber Amylmercaptan und Amyloxyd-Bisulfocarbonat.

Schon früher als Balard hat Krutzsch *) Amylsulfür-Schwefelwasserstoff dargestellt.

Das rohe Fuselöl, welches dem Verfasser zu Gebote stand, erwies sich als ein sehr complicirtes Gemenge. Es wurde, nachdem es durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreit worden war, der Destillation unterworfen. Das Sieden begann bei 90°, bei 132° war der Siedpunkt eine Zeitlang constant und stieg dann bis 160°. Was zwischen 132° und 135° überging, wurde besonders aufgefangen, und so lange destillirt, bis eine Flüssigkeit erhalten wurde, deren Siedpunkt bei 132° (Siedpunkt des reinen Fuselöls nach Cahours) lag.

Bei der Darstellung wurde die von Wöhler (Berz. Lehrb. Bd. VIII. S. 288) für die Gewinnung des Aethylmercaptans angegebene Methode befolgt. Es wurde nämlich eine Mischung von gleichen Theilen Fuselöl und Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali versetzt, und das amylschwefelsaure Kali von dem schwefelsauren Kali abfiltrirt. Die Lösung des amyl-

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI p. 1.

schwefelsauren Kalis wurde alsdann mit Kali gemischt in einer Retorte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und in einem Chlorcalciumbade destillirt. Das auf dem Wasser der Vorlage schwimmende Amylmercaptan braucht nur mit der Pipette weggenommen, durch Chlorcalcium getrocknet und nochmals rectificirt zu werden.

Es ist ein ölartiges, das Licht stark brechendes Liquidum von durchdringendem Zwiebelgeruch. Siedpunkt 117° C. *Spec.* Gewicht bei 21° C. 0,835, genau gleich dem des Aethylmercaptans.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel :

$$C_{10} H_{11} S + HS$$

ausgedrückt.

Gefundene Dichtigkeit des Dampfes	3,631
Berechnete	3,58

Das Amylmercaptan verbindet sich mit gleicher Heftigkeit wie die entsprechende Aethylverbindung mit dem Quecksilberoxyd. Es entsteht ein blättrig-krystallinisches Mercaptid, welches unlöslich in Wasser, in siedendem Alkohol und Aether dagegen, obwohl nicht sehr beträchtlich, löslich ist. Ueber 100° erhitzt, schmilzt das Amylmercaptan zu einer farblosen Flüssigkeit. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen.

Prof. Erdmann bemerkt in einer Nachschrift zu dem Vorhergehenden, dafs der Amylalkohol auch eine dem *Aethyloxyd-*Bisulfocarbonat (Zeise's Xanthogensäure) entsprechende Verbindung liefert.*) Fuselöl wird mit geschmolzenem Aetzkali kalt gesättigt und dann mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt. Die Mischung erstarrt zu einem glänzenden blafsgelben Krystallbrei.

Wird das Kalisalz mit verdünnter Salzsäure übergossen, so wird das Hydrat des Sulfocarbonats als ölige, farblose Flüssig-

---

*) Siehe die vorhergehende Abhandl. S. 313.

keit von sehr unangenehmem Geruch abgeschieden. Die Eigenschaften dieser Körper gleichen vollkommen denen der entsprechenden Aethylverbindungen.

Aethylsulfocarbonat.

Schweizer *) hat gefunden, dafs sich diese Verbindung durch directe Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Schwefeläthyl nicht erzeugen läfst. Die Darstellung gelang ihm aber auf indirectem Wege durch Einleiten von Aethylchlorür in Kalium-Sulfocarbonat. Er liefs die Flüssigkeit ein Paar Tage lang in einem verschlossenen Gefäfse stehen, und wiederholte dieselbe Procedur so lang, bis der gröfste Theil des Kaliumsulfocarbonats in Chlorkalium verwandelt worden war.

Beim Vermischen mit Wasser sondert sich auf dem Boden eine ölige Flüssigkeit ab, ein Gemenge der neuen Verbindung mit Schwefelkohlenstoff. Es wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasser der Destillation unterworfen. Da aber selbst die letzten Producte sich bei der Analyse noch als schwefelkohlenstoffhaltig erwiesen, so behandelte S. das Gemenge mit einer kalten wässrigen Lösung von Schwefelkalium, wodurch aller freie Schwefelkohlenstoff entfernt wurde.

Das Aethylsulfocarbonat stellt im reinen Zustande eine Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser, in letzterem nur wenig löslich, hingegen leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Es besitzt eine gelbe Farbe, einen knoblauchartigen, süfslichen Geruch und einen angenehmen, stark süfsen Geschmack, der an Anis erinnert.

---

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 254.

Bei 160° fängt es an zu sieden. Der Siedpunkt steigt aber fortwährend, was ohne Zweifel von einer partiellen Zersetzung herrührt. Die Zusammensetzung des Aethylsulfocarbonats wird durch die Formel:

$$C_5\ H_5\ S_3 = C_4\ H_5\ S + C\ S_2$$

ausgedrückt. Seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$K\ S,\ C\ S_2 + Ae\ Cl = Ae\ S,\ C\ S_2 + K\ Cl.$$

Versuche, Doppelverbindungen des Aethylsulfocarbonats mit anderen Schwefelaethylverbindungen hervorzubringen, gaben ein negatives Resultat.

Durch Erhitzen mit Schwefelkalium wird die Verbindung in weingeistiger Lösung sehr schnell zersetzt, indem sich Kaliumsulfocarbonat bildet, und Schwefeläthyl abgeschieden wird.

Zersetzung des Jodäthyls durch die Wärme.

E. Kopp *) hat die Zersetzungsproducte des Jodwasserstoffsäureäthers studirt. Er leitete die Dämpfe dieser Verbindung durch ein langes enges, zum dunkeln Rothglühen erhitztes Glasrohr. Hierbei bildet sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff (CH) und Wasserstoffgas ein schon von Gay-Lussac beobachteter fester Körper, welcher schwerer als Wasser ist, und von den Alkalien nicht zerlegt wird. Um ihn zu reinigen, erhitzt man ihn mit einer Kalilösung zum Sieden, wodurch freies Jod entfernt wird; es bildet sich ein gelbes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Man giefst die Flüssigkeit

---

*) Compt. rend. T. XVIII p. 871.

ab und löst die Masse in siedendem Alkohol, aus welchem sich beim Abkühlen lange, biegsame gelbliche Nadeln von starkem Glanze absetzen. An der Luft werden sie vollkommen weifs.

Bei der Analyse fand Kopp dafs diese Verbindung das von Regnault entdeckte jodwasserstoffsaure Jodaldehyden*) (Acetyljodür - Jodwasserstoff Lieb. Elayljodür Berz.)

$$C_4\ H_3\ J + J\ H$$

ist.

Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$2\ C_4\ H_5\ J = C_4\ H_4\ J_2 + 4\ CH + 2\ H$$

Durch Vermischen einer alkoholischen Auflösung des jodwasserstoffsauren Jodaldehydens mit Cyanquecksilber erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_4\ H_4\ J_2 + Cy\ Hg.$$

K. hatte auf diesem Wege ein Elaylcyanür zu erhalten gehofft.

Wird das jodwasserstoffsaure Jodaldehyden mit einer alkolischen Kalilösung zum Sieden erhitzt, so wird ein Theil in Jod und in brennbaren Kohlenwasserstoff zerlegt. Die gröfsere Menge aber verwandelt sich in Jodaldehyden (Acetyljodür Lieb.)

$$C_4\ H_3\ J.$$

Man erhält diese Verbindung, indem man das alkoholische Destillat in einem abgekühlten Ballon auffängt und mit Wasser versetzt. Das Jodaldehyden wird als eine farblose Flüssigkeit gefällt, welche bei 56° siedet und ein spec. Gewicht von 1,98 besitzt.

---

*) Diese Annal. Bd. XV S. 70.

Ueber die Einwirkung der Borsäure auf den Alkohol und den Holzgeist;

von *Ebelmen* *).

Bei der Prüfung der von Gmelin angewandten Methode um die Borsäure in den Silicaten zu bestimmen, fand E., dafs der Alkohol, über Borsäure abdestillirt, bei gleichen Quantitäten eine viel gröfsere Menge dieser Substanz fortführte, als reines Wasser. Diese Thatsache, die unerklärlich seyn würde, wenn die Säure nur durch die Tension der Dämpfe der beiden kochenden Flüssigkeiten fortgerissen würde, veranlafste ihn, zu untersuchen, ob sich bei der Destillation von Alkohol mit Borsäure nicht eine Verbindung beider Körper bilde. Er fand, dafs auf diese Weise ein wirklicher Boräther entstehen kann.

Mischt man gleiche Theile geschmolzene, fein gepulverte Borsäure mit absolutem Alkohol, so entwickelt sich bald eine beträchtliche Wärme. Steigert man diese über den Siedpunkt des Alkohols, so geht nicht alle Flüssigkeit über. Unterbricht man die Destillation bei 110° und mischt der erkalteten Flüssigkeit wasserfreien Aether hinzu, scheidet die ätherische Lösung ab und erhitzt sie nach und nach bis auf 200°, so bleibt eine klebrige Masse zurück, die bei dieser Temperatur an der Luft starke weifse Dämpfe ausstöst und beim Erkalten erstarrt.

Diese Verbindung, der Boräther, ist in ihren physikalischen Eigenschaften der Borsäure und den borsauren Salzen sehr ähnlich, welche bekanntlich durch Schmelzen glasig werden. Der

---

*) Compt. rend. T. XVIII p. 1202. u. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 63.

Aether ist ein durchsichtiges, bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas weiches Glas, das man bei 40—50° in sehr feine Fäden ziehen kann; von schwachem Geruch, brennendem Geschmack. Auf die Haut gebracht, bringt es ein Brennen hervor und verwandelt sich in ein weifses Pulver von Borsäure. Auch an der Luft wird er auf der Oberfläche weifs.

Bei 300° zersetzt er sich und liefert ein Gas mit allen Eigenschaften des ölbildenden; es brennt durch nicht zersetzten, fortgerissenen Aether grün; durch Zusatz von etwas Wasser wird diefs verhindert. Mittelst dieser Zersetzung kann man sich leicht ölbildendes Gas verschaffen. Man erhitzt in einem Kolben ein Gemenge von 3 Th. geschmolzener Borsäure mit 1 Th. absolutem Alkohol. Die Entwickelung ist reichlich und regelmäfsig, ohne dafs Schwärzung der Masse eintritt. Die einfach gewässerte Borsäure, die dabei entsteht, verliert ihr Wasser erst bei höherer Temperatur.

Mit lauwarmem Wasser geschüttelt, zerlegt sich der Boräther, unter Entwickelung beträchtlicher Wärme, in Borsäure und Alkohol. Er löst sich in jeder Menge in Aether und Alkohol. Destillirt man eine alkoholische Lösung des Boräthers, so reifst der Alkohol davon mit fort, brennt mit grüner Flamme und wird durch Zusatz von Wasser getrübt. Die Analyse des Aethers nähert sich sehr der Formel $2\ B\ O_3 + C_4\ H_5\ O$. Diese Zusammensetzung gestattet, das wahre Aequivalent der Borsäure festzustellen, indem sie zeigt, dafs der Borax $2\ B\ O_3, NaO$ ein neutrales Salz ist.

Die Einwirkung der Borsäure auf den Holzgeist ist eine ganz ähnliche; E. hat das Product jedoch noch nicht isolirt und untersucht.

Ueber die Kieselsäureäther;

von *Ebelmen.**)

Die Einwirkung des absoluten Alkohols auf Chlorsilicium gestattete E., zwei sehr bestimmte Verbindungen des *Aethers* mit Kieselsäure darzustellen; sie bilden sich unter folgenden Umständen.

Giefst man vorsichtig absoluten Abkohol zu Chlorsilicium, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung, Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt sich in Menge und die Temperatur sinkt beträchtlich. Wenn das Gewicht des zugesetzten absoluten Alkohols das des Chlorsiliciums ein wenig übersteigt, so bemerkt man keine Gasentwickelung mehr und die Flüssigkeit erhitzt sich sehr bemerklich. Unterwirft man das Gemische der Destillation, so geht anfangs eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäureäther über, worauf der gröfsere Theil der in der Retorte gebliebenen Flüssigkeit zwischen 160 und 170° destillirt. Man setzt das zuerst Uebergegangene bei Seite und unterhält die Destillation, die erst bei ungefähr 300° beendigt ist. In der Retorte bleiben nur unbedeutende Mengen von Kieselsäure zurück.

Das zwischen 160 und 170° erhaltene Product wurde wiederholt destillirt, bis sein Siedepunkt zwischen 162 und 163° constant blieb. E. erhielt so eine ungefärbte Flüssigkeit, von ätherartigem und durchdringendem Geruch, von starkem Pfeffergeschmack, deren specifisches Gewicht 0,932 ist. Wasser löst es nicht auf und zersetzt es nur sehr langsam unter Ausschei-

---

*) Comp. rend. T. XIX p. 398. u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII. S. 417.

dung von Kieselsäure. Es reagirt ziemlich neutral gegen Lakmuspapier. Alkohol und Aether lösen es in jedem Verhältnifs. Die alkoholischen Lösungen der Alkalien zersetzen es schnell und man kann durch Säuren die Kieselsäure als Gallerte abscheiden. Bringt man einige Tropfen in ein rothglühendes Platinschälchen, so verbrennen sie mit weifser Flamme, und mehlartige Kieselsäure bleibt zurück.

Die Analyse dieser Verbindung zeigt, dafs der Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs wie im Aether darin enthalten sind und dafs die Kieselsäure eben so viel Sauerstoff enthält als die Base. Nimmt man daher mit Berzelius und den meisten Chemikern für das Aequivalent des Siliciums die Zahl 277,32, und für die Kieselsäure die Formel SiO_3 an, so würde man für den Aether die Formel

$$SiO_3, 3\ C_4 H_5 O$$

finden.

Nimmt man jedoch den dritten Theil der oben angeführten Zahl, d. i. 92,44 für das Aequivalent des Siliciums und Si O als Formel für die Kieselsäure an, wie es Dumas nach dem specifischen Gewicht der Dämpfe des Chlorsiliciums vorschlägt, so wird die Formel des Kieselsäureäthers der andrer zusammengesetzter Aether ähnlich und wird ausgedrückt durch

$$SiO, C_4 H_5 O.$$

Das specifische Gewicht des Dampfes wurde gefunden zu 7,18. Die Berechnung gab 7,234, wenn man voraussetzt, dafs $SiO, C_4 H_5 O$ ein Volumen Dampf vorstellt. Diese Art der Condensation ist bei den zusammengesetzten Aethern noch nicht gefunden worden.

Analysirt man das Product, welches zwischen 170 und 300° überdestillirt, so findet man, dafs der Kohlenstoff und der Wasserstoff beständig in demselben Verhältnifs wie im Aether bleiben, dafs aber die Menge der Kieselsäure mit der Temperatur

zunimmt. Die Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur über 300° erhalten wird, ist farblos, besitzt einen schwachen Geruch und einen Geschmack, der sehr von dem des vorhergehenden Aethers verschieden ist. Das specifische Gewicht ist 1,035. Wasser und Alkalien wirken genau so auf diese Verbindung, wie auf den Aether SiO, C_4 H_{10} O, die Analyse führt zu der Eormel

$$2\ SiO,\ C_4\ H_5\ O.$$

Die Kieselsäure bildet daher wenigstens zwei Aether, und diese Thatsache, bis jetzt alleinstehend in der Geschichte dieser Art von Verbindungen, verdient dem Bestehen von zahlreichen Metallsilicaten von verschiedener Sättigung, welche uns das Mineralreich darbietet, angereiht zu werden.

Die Bildung der zwei Aethylsilicate bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorsilicium läfst sich leicht nach folgenden Formeln erklären :

$$Si\ Cl + C_4\ H_6\ O_2 = H\ Cl + SiO,\ C_4\ H_5\ O.$$

$$2\ Si\ Cl + 2\ C_4\ H_6\ O_2 = C_4\ H_5\ Cl + HCl + HO + 2\ SiO, C_4\ H_5\ O$$

Man bemerkt in der That, dafs bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorsilicium sich nur dann Chlorwasserstoffsäure bildet, sobald Chlorsilicium im Ueberschufs ist, und nur wenn man die letzten Theile Alkohol zugesetzt hat, kann man Chlorwasserstoffäther erhalten. Nach diesen Formeln müfste man auf 535 Chlorsilicium (1 Aequivalent), 575 (1 Aequivalent) Alkohol anwenden müssen, und diefs sind wirklich die angewandten Verhältnisse dieser zwei Körper.

Die Einwirkung des Alkohols auf das Chlorsilicium läfst hoffen, dafs ähnliche Versuche mit den verschiedenen Alkoholen und den durch Wasser zersetzbaren flüchtigen Chloriden zu einer grofsen Anzahl von Aethern mit den Mineralsäuren führen wird, deren Darstellung bis jetzt nicht gelang. E. hat bereits die Einwirkung des Alkohols auf die Chloride des Titans, Zinnes, Phosphors, Arseniks und Schwefels versucht und mit meh-

reren dieser Körper interessante Reactionen erhalten, die derselbe fortfährt zu untersuchen und später mittheilen wird.

Salicylsaures Methyloxyd und Salicylsäureäther.

In dem vorigen Jahrgang *) dieser Zeitschrift haben wir bereits von der interessanten Untersuchung berichtet, welche Cahours über das Oel der *Gaultheria procumbens* veröffentlicht hat. Aus der nunmehr erschienenen vollständigen Abhandlung **) über diesen Gegenstand tragen wir noch Folgendes nach.

Gaultheriasäure.

Es wurde bereits mitgetheilt, dafs sich das salicylsaure Methyloxyd Basen gegenüber wie eine Säure verhält. C. hat einige dieser Verbindungen näher untersucht.

Gaultheriasaures Kali. $C_{16}\ H_7\ O_5,\ KO + \frac{1}{2}\ HO$ in Wasser und Alkohol lösliche perlmutterglänzende Schuppen, welche man durch Behandlung eines Ueberschusses von Gaultheriaöl mit reiner Kalilauge erhält. Noch feucht erhitzt, verwandelt es sich unter Entwickelung von Holzgeist in salicylsaures Kali.

Gaultheriasaures Natron verhält sich wie das Kalisalz.

Gaultheriasaurer Baryt, $C_{16}\ H_7\ O_5,\ BaO + HO$, wird als Niederschlag erhalten, durch tropfenweifses Eingiefsen von Gaultheriaöl in Barytwasser. Liefert bei der trocknen Destillation kohlensauren Baryt und *Anisol.*

---

*) Annal der Chem. und Pharm. Bd. XLVIII S. 60.

**) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. X p. 327.

Einwirkung des Broms auf Gaultheriaöl.

Salicylsaures Methyloxyd erwärmt sich beim Uebergiefsen mit Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Löst man dieselbe nach dem Auswaschen der Bromwasserstoffsäure in siedendem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Krystalllamellen aus, welche dibromosalicylsaures Methyloxyd sind. Beim Verdampfen der Mutterlauge auf die Hälfte erhält man noch mehr von dieser Verbindung. Der Rest enthält alsdann bromosalicylsaures Methyloxyd, welches man durch gelindes Verdampfen in Krystallen erhält.

Das *bromosalicylsaure Methyloxyd* : $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right\} O_5,\ C_2\,H_3\,O$ krystallisirt in feinen Nadeln, es ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 55°. Mit kaltem Kali verbindet es sich wie Gaultheriaöl; siedende concentrirte Kalilösung zerlegt es, aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren ein Niederschlag von Bromosalicylsäure bewirkt. Durch sehr lange Berührung mit einer starken Ammoniaklösung verwandelt es sich in eine schwefelgelbe krystallinische Materie, welche dem Salicylamid correspondirt.

Dibromosalicylsaures Methyloxyd : $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_5,\ C_2\,H_3\,O$ gleicht hinsichtlich seines Verhaltens der vorhergehenden Verbindung.

Das dibromosalicylsaure Methyloxyd wird durch die Einwirkung des Broms, selbst im Sonnenlichte, nicht weiter verändert.

Auffallend ist es, dafs bei der Behandlung des gaultheriasauren Methyloxyds mit Brom die Einwirkung sich zuerst auf die Base wirft, was in der Regel nicht der Fall ist.

Einwirkung des Chlors auf das salicylsaure Methyloxyd.

Die Producte, welche durch die Behandlung mit Chlor entstehen, verhalten sich in jeder Beziehung den Bromverbindungen analog. Das *chlorsalicylsaure Methyloxyd* ist schwer rein zu erhalten. C. hat nur die dichlorosalicylsaure Verbindung analysirt; sie ist nach der Formel : $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_5,\ C_2\ H_3\ O$ zusammengesetzt.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf salicylsaures Methyloxyd.

Die Action ist so heftig, dafs man das Gefäfs mit kaltem Wasser umgeben mufs. Es bildet sich eine Masse feiner gelber Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, welche die Zusammensetzung des nitrosalicylsauren Methyloxyds besitzen : $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + C_2\ H_3\ O.$

Mit schwacher Kali- oder Natronlauge geht das nitrosalicylsaure Methyloxyd ähnliche Verbindungen ein wie das Gaultheriaöl; durch Sieden mit concentrirtem Kali zerlegt es sich in Holzgeist und Nitrosalicylsäure (Indigosäure, Anilsäure), welche durch die Analyse und die bekannte Reaction mit Eisenchlorid charakterisirt wurde.

Bei weiterer Einwirkung der rauchenden Salpetersäure verwandelt sich das nitrosalicylsaure Methyloxyd in einen Körper, welcher aus heifsem Wasser in langen feinen, kaum gefärbten Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung enthält keine Nitrosalicylsäure mehr. Der Analyse von C. zu Folge kann man sie betrachten als salicylsaures Methyloxyd, in welchem $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff durch $1\frac{1}{2}$ NO_4 vertreten ist :

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H\ 3\frac{1}{2} \\ 1\frac{1}{2}\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_5,\ C_2\ H_3\ O.$$

Durch lang andauernde Wirkung der Salpetersäure verwandelt sich das salicylsaure Methyloxyd in Kohlenstickstoffsäure.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks geht das salicylsaure Methyloxyd, wie bereits früher berichtet worden ist, in *Salicylamid* über, eine Verbindung, welche saure Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie die Anthranilsäure hat.

Das nitrosalicylsaure Methyloxyd löst sich nicht sogleich in Ammoniakflüssigkeit; allein durch mehrwöchentliche *Digestion* verschwindet es ebenfalls vollkommen, und die Lösung liefert beim gelinden Verdampfen eine orangegelbe Materie, welche durch Auflösen in siedendem Alkohol in Gestalt kleiner, sehr glänzender Nadeln erhalten wird.

Diese Verbindung hat nach C.'s Analyse die Zusammensetzung:

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_4, \ Ad,$$

ist also *Nitrosalicylamid (Anilamid)*.

Das Nitrosalicylamid löst sich mit Leichtigkeit in der Kälte in Ammoniak, Kali und Natron; Säuren fällen es unverändert aus dieser Lösung. In kaltem Wasser ist es beinahe unlöslich, etwas mehr in heifsem. Alkohol und Aether lösen es mit Leichtigkeit. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Ammoniak und Nitrosalicylsäure.

Durch die Einwirkung des wasserfreien Baryts oder Kalks verwandelt sich das salicylsaure Methyloxyd, ähnlich der Anisinsäure, mit welcher es isomer ist, in *Anisol (Dracol)*. C. beschreibt bei dieser Gelegenheit einige Substitutionsproducte, welche aus dem Anisol entstehen.

Behandlung mit Brom bewirkt die Bildung zweier Producte. Das erste, *Bromanisol*, konnte C. nicht in einem für die Analyse hinreichend reinem Zustande darstellen. Das zweite ist *Dibrom-*

anisol $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_2$. Es ist eine feste, in siedendem Alkohol lösliche Substanz, aus welchem sie sich beim Erkalten in glänzenden Schuppen absetzt. Rauchende Salpetersäure greift das Anisol schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft an. Wasser schlägt aus der Lösung ein schweres Oel nieder, welches zu einer butterartigen Masse erstarrt. Sie löst sich in siedendem Alkohol mit reicher grüner Farbe und setzt sich beim Erkalten in vollkommen farblosen Nadeln ab. Das *Dinitranisol* ist nach der Formel : $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 2\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$ zusammengesetzt.

Nordhäuser Schwefelsäure löst das Anisol mit lebhaft rother Farbe; Zusatz von Wasser zerstört diese Färbung, es schlagen sich feine seidige Nadeln nieder, die C. in zu geringer Menge erhalten hat, um die Analyse derselben zu machen, welche aber wahrscheinlich dem Sulfobenzid entsprechen. Die wässerige Lösung enthält eine copulirte Säure, deren Barytsalz krystallisirt und im trocknen Zustande nach der Formel :

$$2\ SO_3,\ C_{14}\ H_8\ O_2,\ BaO$$

zusammengesetzt ist.

Gaultherylén.

Mit diesem Namen bezeichnet C. die neutrale Substanz, welche sich in geringer Menge in dem Gaultheriaöle des Handels vorfindet. Es enthält in der That nicht ganz $1/_{10}$ seines Gewichtes. Man erhält das Gaultherylén, indem man das Gaultheriaöl mit Kali destillirt; in der Retorte bleibt salicylsaures Kali zurück, die Vorlage enthält Holzgeist, Wasser und Gaultherylén. Man wascht die Flüssigkeit wiederholt mit einem schwach alkalischen Wasser, wodurch der Holzgeist und Spuren von etwa mit übergegangenem salicylsauren Methyloxyd entfernt werden, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt über Kalium.

Das auf diese Weise dargestellte Product ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel. Sein nicht unangenehmer Geruch erinnert an

den des Pfefferöls. Sein Siedpunkt liegt bei 160°. Salpetersäure zerlegt es unter Entwicklung rother Dämpfe; Wasser schlägt aus der Salpetersäurelösung eine harzartige Materie nieder. Chlor und Brom verwandeln es unter reichlicher Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in klebrige Producte. Das Gaultherylén ist nach der Formel : C_{10} H_8 zusammengesetzt. Seine Dampfdichte wurde zu 4,92 gefunden; die Rechnung giebt 4,77. Das Gaultherylén hat demnach dieselbe Zusammensetzung, sowie dieselbe Verdichtung, wie das des Terpentinöls.

Salicylsäureäther.

Man erhält diesen Aether mit grofser Leichtigkeit, indem man eine Mischung von 2 Theilen absoluten Alkohols, 1½ Theil Salicylsäure und 1 Theil Schwefelsäure von 66° der Destillation unterwirft.

Der Salicylsäureäther ist schwerer als Wasser, sein Geruch ist angenehm, etwas weniger stark, als der des salicylsauren Methyloxyds; dem er auch in jeder anderen Beziehung gleicht Er siedet bei 225°. Er verhält sich gegen Basen gleichfalls wie eine Säure. Mit Aetzbaryt der Destillation unterworfen, liefert er ein Product, welches sich nur theilweise in Alkalien löst; der unlösliche Theil scheint dem Anisol analog durch Elimination der Elemente der Kohlensäure entstanden zu seyn. Der Salicylsäureäther hat die Zusammensetzung : $C_{14} H_5 O_5$, $C_4 H_5 O$.

Durch die Einwirkung des Ammoniak verwandelt er sich in Salicylamid.

Chlor und Brom wirken heftig ein und liefern krystallisirbare Substitutionsproducte. C. hat das dibromosalicylsaure Aethyloxyd $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_5$, C_4 H_5 O analysirt. Es ist das schönste Product der ganze Reihe. Schmilzt man eine gröfsere Menge dieser Substanz, durchstöfst die erkaltete Oberfläche und giefst den noch flüssigen mittleren Theil aus, so erhält man prachtvolle,

vollkommen ausgebildete Würfel, welche einer Wismuthkrystallisation nicht unähnlich sind.

Durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure verwandelt sich das salicylsaure Aethyloxyd in Nitrosalicylsäureäther $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_5, C_4 H_5 O$, welcher beim Vermischen der salpetersauren Auflösung in Gestalt eines schweren Oeles zu Boden fällt, welches in der sauren Flüssigkeit mehrere Tage flüssig bleibt, bei der Berührung mit Ammoniak aber sogleich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. — Durch längere Digestion mit Ammoniak verwandelt er sich in Nitrosalicylamid (Anilamid.)

Salicylsäure.

Die Salicylsäure ist bekanntlich von Piria *) bei der Einwirkung des Kalis auf salicylige Säure entdeckt worden. Sie wurde später von Gerhardt **) auf dieselbe Weise aus dem Salicin dargestellt. Neuerdings hat sie Ettling ***) auf eine bemerkenswerthe Weise aus der Benzoësäure erhalten.

Die Darstellung der Säure, auf den angedeuteten Wegen, ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden und jeden Falles nicht sehr ergiebig. Seit nun aber Cahours gefunden hat, dafs das Gaultherialöl eine Salicylsäureverbindung ist, kann man diese Säure in jeder Quantität erhalten. Diese Entdeckung gab Cahours †) Veranlassung, die Salicylsäure genauer zu studiren.

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXX S. 165.

**) Diese Annal. Bd. XLV S. 22.

***) Diese Ann. Bd. LIII S. 89.

†) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. XIII p. 87.

Die Salicylsäure bietet, je nachdem sie sich aus einer wässerigen oder alkoholischen Lösung absetzt, ein verschiedenes Ansehen, besitzt aber in beiden Fällen eine gleiche Zusammensetzung. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr geringe Quantität auf, eine beträchtliche Menge beim Sieden. Sie schiefst beim Erkalten in langen zarten Nadeln an, welche viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure besitzen.

In Alkohol ist die Salicylsäure viel löslicher als in *Wasser*; beim freiwilligen Verdunsten erhält man Krystalle von grofser Ausdehnung und Schärfe; sie sind schiefe vierflächige Prismen. Auch Holzgeist löst die Salicylsäure leicht, besonders in der Wärme. Aether löst die Salicylsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in aufserordentlicher Menge, noch mehr beim Erwärmen. Die Krystalle, welche man durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung erhält, sind besonders schön. In Terpentinöl löst sich die Salicylsäure in der Kälte kaum; in der Siedhitze wird etwa $^1/_5$ aufgenommen, beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit.

Die Salicylsäure schmilzt bei 158°. Bei noch weiter gesteigerter Hitze verdampft sie und condensirt sich in der Vorlage in dünnen Nadeln von starkem Glanze. Wenn die Säure rein ist und das Erhitzen mit Vorsicht geschieht, so läfst sie sich beinahe ohne Zersetzung destilliren. Durch rasche Destillation zerfällt sie in Phenylhydrat (Phenol) und *Kohlensäure*. (Gerhardt *)).

Eine Salicylsäureauflösung verändert sich nicht an der Luft.

Mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhitzt, liefert sie Ameisensäure.

Bringt man die Salicylsäure mit den Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so verwandelt sie sich in eine leicht

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLV S. 24.

lösliche, gummiartige Masse, es bildet sich eine Salicylschwefelsäure, welche mit den meisten Basen lösliche Verbindungen eingeht.

Rauchende Salpetersäure verwandelt die Salicylsäure in Indigosäure (Nitrosalicylsäure). (Gerhardt). Bei längerer Einwirkung entsteht Pikrinsalpetersäure. (Piria).

Gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Sauerstoffs (ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali) verwandelt die Salicylsäure in Chloranil. (A. W. Hofmann*).

Die Verbindungen der Salicylsäure mit alkalischen Basen nehmen, in Berührung mit Luft und Wasser, eine dunkelbraune Färbung an; es bildet sich hierbei auf Kosten der Salicylsäure eine braune Materie, welche sich mit dem Alkali verbindet.

Die salicylsauren Salze mit alkalischer Basis liefern bei der Destillation reines Phenol.

Da verschiedene salicylsaure Salze ein oder mehrere Aequivalente Wasser enthalten, welches sie nur schwierig bei einer erhöhten Temperatur abgeben, so schien es C. nicht unmöglich, dafs die Salicylsäure verschiedene Hydrate zu bilden im Stand sey. Er zerlegte daher eine verdünnte Lösung von salicylsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Die in krystallinischen Flocken niedergeschlagene Säure lieferte bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel :

$$C_{14}\ H_6\ O_6$$

stimmten.

Salicylsaure Salze.

Salicylsaures Kali erhält man rein, wenn eine Salicylsäurelösung mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali zur Trockne verdampft und der Rückstand in siedendem Alkohol

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LII S. 63.

aufgelöst wird. Theils beim Erkalten, theils durch Abdampfen, bildet sich eine Krystallmasse, welche zwischen Fliefspapier ausgeprefst, in Wasser aufgelöst und im luftleeren Raume abgedampft wird. Man erhält farblose seidige Nadeln von starkem Glanze, welche die Zusammensetzung:

$$C_{14}\ H_5\ O_5,\ KO + HO$$

besitzen.

Salicylsaurer Baryt wird erhalten, indem man eine Salicylsäurelösung mit gefälltem kohlensauren Baryt erhitzt. Bildet sternförmig vereinigte, kurze, seideartige Nadeln.

Salicylsaur. Baryt b. gewöhnl. Temperatur $C_{14}\ H_5\ O_5,\ BaO + HO$

" " bei 150° $C_{14}\ H_5\ O_5,\ BaO + \frac{1}{2} HO$

" " bei 215° $C_{14}\ H_5\ O_5,\ BaO$.

Salicylsaurer Kalk wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Barytsalz. Er ist in Wasser sehr löslich. Die im leeren Raume abgedampfte Lösung liefert Octaëder von grofser Schönheit und beträchtlichem Volum.

Das an der Luft getrocknete Salz verliert kein Wasser bei 130°. Es hat die Zusammensetzung:

$$C_{14}\ H_5\ O_5,\ CaO + 2\ HO.$$

Salicylsaure Magnesia wird in ähnlicher Weise dargestellt. Sternförmig vereinigte Nadeln, welche sich mit Leichtigkeit, besonders in warmem Wasser, lösen.

Salicylsaures Ammoniak bildet sich, wenn man Salicylsäure mit kaustischem Ammoniak sättigt und die Mischung zum Sieden erhitzt. Die hinlänglich concentrirte Lösung läfst beim Erkalten das Ammoniaksalz in Gestalt krystallinischer Schuppen fallen. Eine verdünnte Lösung liefert beim freiwilligen Verdampfen seideglänzende Krystalle, welche an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung:

$$C_{14}\ H_5\ O_5 + N\ H_4\ O$$

besitzen.

Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser; der trocknen Destillation unterworfen, zerlegt es sich in Wasser und *Salicylamid:*

$$C_{14}\ H_5\ O_5,\ N\ H_4 O = \underbrace{C_{14}\ H_5\ O_4,\ Ad}_{\text{Salicylamid.}} + 2\ HO$$

Salicylsaures Bleioxyd. Durch Sieden von Salicylsäurelösung mit kohlensaurem Bleioxyd bildet sich ein Salz, welches beim Abkühlen in seideglänzenden Nadeln anschiefst.

Salicylsaures Ammoniak oder Kali giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen krystallinischen Niederschlag, welcher gewaschen und in siedendem Wasser wieder aufgelöst, beim Erkalten Krystalle von grofser Schönheit liefert. Dieses Salz enthält Wasser und ist vollkommen durchsichtig; im leeren Raume bei einer höheren Temperatur als 100° getrocknet, verliert es Wasser und nimmt eine mattweifse Farbe an.

Das krystallisirte Salz hat die Zusammensetzung:

$$C_{14}\ H_5\ O_5,\ PbO + HO.$$

Salicylsaures Silberoxyd. Glänzend weifser Niederschlag, den man durch Vermischung von salicylsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält; löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden, durchsichtigen Nadeln. Die Analyse lieferte C. Resultate, welche mit den bereits von Piria *) erhaltenen übereinstimmen und zu der Formel:

$$C_{14}\ H_5\ O_5,\ AgO$$

führen.

Einwirkung des Broms auf Salicylsäure.

Wenn man auf feinzertheilte Salicylsäure tropfenweise Brom giefst, umrührt und mit dem Zusatz aufhört, ehe alle Salicylsäure zerlegt ist, so erhält man unter Erwärmung und Ent-

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XXX S. 166.

wickelung von Bromwasserstoffsäure, eine gelbliche Substanz, die ein Gemenge einer grofsen Quantität einer bromhaltigen, von der Salicylsäure abgeleiteten Säure mit Salicylsäure ist, von welcher letzteren man sie durch Waschen mit kaltem Alkohol trennt. Der Rückstand liefert beim Krystallisiren zarte glänzende Prismen von

$$\textit{Bromsalicylsäure}\ C_{12} \left\}\begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix}\right\{ O_6.$$

Diese Säure ist sehr wenig löslich in Wasser, *selbst siedendem*. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Sie bildet mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisirbare Salze, welche weniger löslich sind als die correspondirenden salicylsauren. Mit Eisenoxydsalzen bringt sie dieselbe violette Färbung hervor, welche die Salicylsäure charakterisirt. Sie schmilzt bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur. Der Destillation unterworfen, verändert sie sich. Mischt man sie mit Sand und etwas kaustischem Baryt, und unterwirft dieses Gemenge der Destillation, so condensirt sich ein röthliches Oel, welches bei einer *neuen* Destillation über Sand und Baryt vollkommen farblos wird. Dieses Oel hat die Zusammensetzung:

$$C_{12} \left\}\begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix}\right\{ O_2$$

ist also *Bromophenol* (acide bromophénasique) und seine Bildung ist der Erzeugung des Phenylhydrats aus Salicylsäure vollkommen analog:

$$C_{14} \left\}\begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix}\right\{ O_6 = C_{12} \left\}\begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix}\right\{ O_2 + 2\ CO_2.$$

$$\textit{Dibromosalicylsäure}\ C_{14} \left\}\begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\{ O_6.$$

Diese höchst stabile Säure bildet sich, indem man Salicylsäure mit einem Ueberschufs von Brom behandelt. Sobald die Reaction vollendet ist, pulverisirt man das erhaltene Product, wascht es mit vielem Wasser und erhitzt es mit Ammoniak bis

zu völliger Lösung. Beim Abkühlen schiefst das Ammoniaksalz in dünnen glänzenden Nadeln an. Man löst sie in Wasser und schlägt die Säure mit Chlorwasserstoffsäure nieder. Es entsteht eine weifse Fällung, welche nach sorgfältigem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Im Zustande der Reinheit ist diese Säure farblos oder gelblich, mit einem Stich in's Rosenrothe. Sie ist kaum löslich in Wasser, sehr löslich in Alhohol, noch löslicher in Aether.

Sie schmilzt ungefähr bei 150°. Die Salze, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bildet, sind noch weniger löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Bromosalicylsäure.

Schwefelsäure löst die Dibromosalicylsäure beim gelinden Erwärmen; aus der Lösung wird sie durch Wasser wieder gefällt. Salpetersäure zersetzt sie beim Sieden unter Entwickelung rother Dämpfe, denen Brom beigemengt ist. Die gelben Krystalle, welche sich beim Abkühlen absetzen, haben alle Eigenschaften der Pikrinsalpetersäure.

Zwei- oder dreimal über ein Gemenge von Sand und Baryt destillirt, wird die Dibromosalicylsäure vollständig zerlegt und liefert eine ölige Materie, welche in der Kälte krystallisirt. (Dibromophenol.)

Tribromosalicylsäure $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O_6$.

Bei der Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von Brom auf Salicylsäure im Sonnenlichte, wird dieser Säure nach sehr langer Zeit (25 — 30 Tage) noch ein drittes Wasserstoffaequivalent entzogen. Man entfernt den Ueberschufs von Brom durch Waschen mit Wasser und krystallisirt die gelbe zurückbleibende Masse ein Paar mal aus Alkohol um. Es ist jedoch schwierig, ein vollkommen reines Product zu erhalten. Die Analysen, welche C. von der Tribromosalicylsäure mittheilt, zeigen sämmtlich einen

Kohleüberschufs, welcher offenbar von einer Einmengung eines der vorher beschriebenen Producte herrührt.

Die Eigenschaften der Tribromosalicylsäure stimmen im Wesentlichen mit denen der vorhergenannten bromhaltigen Säuren überein.

Mit Baryt und Sand einer wiederholten Destillation unterworfen, zerlegt sich die Säure; Bromwasserstoffsäure wird frei und es geht ein festes Product über, welches mit einer *ölartigen* Substanz verunreinigt ist. Der feste Körper ist nichts anderes als Tribromophenol (Chlorophenissäure) $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O_2$.

Die Eigenschaften dieser Verbindung, so wie die Resultate von C.'s Analyse, stimmen vollkommen mit den Angaben Laurent's über die direct aus dem Phenylhydrate dargestellte Säure.

Einwirkung des Chlors auf Salicylsäure.

Chlor verhält sich gegen Salicylsäure gerade so wie *Brom*. Bleibt bei der Einwirkung die Salicylsäure im Ueberschufs, so erzeugt sich Chlorosalicylsäure, welche man nur schwierig von einer kleinen Beimengung von Salicylsäure trennen kann. Ein Ueberschufs von Chlor erzeugt Dichlorosalicylsäure, welche eine grofse Stabilität besitzt und sich mit Leichtigkeit rein erhalten läfst. Trichlorosalicylsäure hat C. nicht versucht darzustellen.

C. macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, wie wenig Analogie Verbindungen, welche miteinander im engsten Zusammenhange stehen, in Beziehung auf die Anzahl der Wasserstoffaequivalente darbieten, die unter denselben gegebenen Bedingungen, durch Chlor oder Brom substituirt werden.

Salicylige Säure, Salicylsäure und Phenol sind drei Verbindungen, welche auf die einfachste Weise aus einander entstehen,

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLIII S. 212.

die zweite durch Oxydation aus der ersten, die dritte, indem sich 2 Aeq. Kohlensäure von der zweiten trennen. Alle drei enthalten dieselbe Anzahl von Wasserstoffaequivalenten. Läfst man auf diese drei Verbindungen Chlor im Ueberschufs einwirken, so sehen wir, dafs in derselben Zeit die salicylige Säure 1 Aeq. Wasserstoff, die Salicylsäure 2 Aeq., das Phenol endlich 3 Aeq. Wasserstoff verliert.

Ganz ähnliche Resultate beobachten wir bei der Anisinsäure. Diese Säure verliert unter dem Einflusse des Chlors und Broms 1 Aeq. Wasserstoff, während in dem daraus abgeleiteten Anisol deren zwei substituirt werden.

Einwirkung des Chlors auf salicylsaures Kali.

Läfst man Chlor langsam durch eine nicht allzuconcentrirte Lösung von salicylsaurem Kali streichen, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, und es bildet sich ein dunkelgrauer Absatz. Wenn man, sobald dieser anfängt zu erscheinen, die Lösung mit einer Säure übersättigt, so schlägt sich eine weifse Masse nieder, welche, mit Wasser gewaschen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine Krystalle von Chlorosalicylsäure absetzt, die man jedoch nur schwierig rein erhalten kann. — Wenn man dagegen das Chlor so lange einwirken läfst, bis sich der Absatz nicht mehr vermehrt, die erhaltene graue Krystallmasse mit Wasser wascht, bis es farblos abläuft und aus einer siedenden Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thl. Wasser umkrystallisirt, so erhält man weifsgraue Nadeln von dichlorosalicylsaurem Kali, welche nach mehrfach erneuten Krystallisationen beinah farblos werden.

Zerlegt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so wird die Dichlorosalicylsäure als eine weifse Masse gefällt, welche in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Die verdünnte Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten harte, wohlausgebildete Octaëder.

Die Dibromosalicylsäure löst sich in kleiner Menge in siedendem Wasser. Beim Abkühlen schiefst sie daraus in sehr feinen Nadeln an. Alkohol löst sie sehr leicht, ebenso Aether. Schwefelsäure löst sie ebenfalls beim gelinden Erwärmen. Beim Abkühlen setzt sich die gröfste Menge wieder ab. Siedende concentrirte Salpetersäure löst sie auf; beim Erkalten schiefsen aus der Lösung schöne gelbe Lamellen an.

Die Zusammensetzung der Dichlorosalicylsäure wird durch die Formel:

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_6$$

ausgedrückt.

Zwei- oder dreimal mit einem Gemenge von Sand mit Kalk oder Baryt destillirt, verwandelt sie sich unter Kohlensäureausscheidung in Dichlorophenol (Acide chlorophénésique).

Dichlorosalicylsaures Kali, erhalten auf die oben angegebene Weise durch Einwirkung von Chlor auf salicylsaures Kali und bei 100° getrocknet, fand C. nach der Formel:

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_5, KO.$$

zusammengesetzt.

Wird die Flüssigkeit, welche man von dem dichlorosalicylsauren Kali abfiltrirt hat, von neuem der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, bis nichts mehr aufgenommen wird, so entfärbt sie sich und es wird eine röthliche Substanz gefällt, welche viel Aehnlichkeit mit dem niedergeschlagenen Schwefelantimon besitzt. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, stellt diese Materie harte Prismen von orangegelber Farbe dar. Dieses Product hat genau dieselbe Zusammensetzung wie die Dichlorosalicylsäure.

Bei der Einwirkung des Broms auf salicylsaures Kali, beobachtete C. ähnliche Erscheinungen. Setzt man diesem Salze einen kleinen Ueberschufs von Kali und dann eine grofse Menge

Brom zu, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, die Flüssigkeit entfärbt sich unter Kohlensäureentwickelung, und es schlägt sich eine rothe Materie nieder, welche ebenfalls Aehnlichkeit mit gefälltem Schwefelantimon besitzt. Diese Substanz löst sich weder in Ammoniakflüssigkeit, noch in Kalilauge, selbst nicht beim Sieden. Siedender Alkohol löst sie eben so wenig. Sie löst sich dagegen mit aufserordentlicher Leichtigkeit in Aether. Die Analyse führt für dieses Product zu derselben Zusammensetzung, welche die Bromophenissäure besitzt : $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O_2$, von der es sich jedoch in seinen Eigenschaften vollkommen unterscheidet.

Einer gemäfsigten Destillation unterworfen, verwandelt es sich aber wirklich in diese letztere Säure.

C. schliefst seine Abhandlung mit der Ankündigung eines interessanten Resultates. Es gelang ihm nämlich, Salicylsäure aus Indigo zu erhalten. Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung des festen Kalihydrates bei einer über 300° liegenden Temperatur. C. bemerkt jedoch, dafs der Versuch nicht immer gut gelingt. (Von acht Versuchen gelangen ihm drei.) Wenn man die zur Bildung der Salicylsäure erforderliche Temperatur überschreitet, so erhält man nur eine braune Materie; ist die Einwirkung nicht weit genug gegangen, so bildet sich nur Anthranilsäure.

$$\underbrace{C_{14}\,H_7\,NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}\,H_6\,O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + NH_3$$

Dieses Resultat bietet ein neues Verbindungsglied zwischen zweien der wohlbekanntesten organischen Körperfamilien, zwischen der Indigofamilie und der Salicylreihe.

Einwirkung des Broms auf salicylige Säure (Salicylwasserstoff).

Setzt man nach Heerlein *) Bromwasser zu einer Auflösung von salicyliger Säure in Wasser, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so entsteht ein weifser krystallinischer Niederschlag. Die von der Flüssigkeit getrennte Masse wurde geschmolzen und aus Weingeist umkrystallisirt.

Die zuerst angeschossenen Krystalle zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung :

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_4.$$

Was später auskrystallisirte, erwiefs sich als ein Gemenge dieser Verbindung mit der folgenden.

Setzt man zu einer Auflösung von salicyliger Säure in Weingeist Brom, mit der Vorsicht, dafs die salicylige Säure *im* Ueberschufs bleibt, so wird durch Wasser aus der Lösung ein harzartiger Körper gefällt, welcher zur Reinigung aus Weingeist umkrystallisirt werden mufs. Das auf diese Weise erhaltene Product hatte die Zusammensetzung :

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix} \right\} O_4,$$

ist also das schon von Piria **) untersuchte Bromsalicyl.

Leitet man durch eine Auflösung von Einfachbromsalicyl einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so nimmt dieselbe eine rothe Farbe an, es scheidet sich jedoch kein Schwefel ab. Durch Zusatz von Ammoniak wird die Einwirkung etwas beschleunigt. Wasser scheidet aus der Lösung einen braunen, harzähnlichen

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 65.

**) Diese Ann. Bd. XXX S. 171.

Körper aus, welcher mehrmals in Weingeist aufgelöst und jedesmal wieder durch Wasser aus der Lösung abgeschieden und zuletzt auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet wurde. Die spröde zerreibliche Masse zeigt keine Spur von Krystallisation, schmilzt über 100°, ist nicht flüchtig und zersetzt sich bei höherer Temperatur mit Bildung brenzlicher, schwefelhaltiger Producte.

Durch die Analyse ergab sich folgende Formel:

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix} \right\} O_2 \ S_2.$$

Durchaus analog ist das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Zweifachbromsalicyl. Es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_2 \ S_2.$$

Pikrinsalpetersaure Salze.

Wir haben in dem vorhergehenden Jahresbericht *) die Analyse einiger pikrinsalpetersauren Salze gegeben, welche Marchand mitgetheilt hat. Derselbe **) hat neuerdings eine Fortsetzung seiner Arbeit geliefert. Wir begnügen uns hier die Formeln der analysirten Verbindungen wiederzugeben, indem wir hinsichtlich der Darstellung und Eigenschaften derselben auf M's. Originalabhandlung verweisen.

Krystallisirtes pikrinsalpetersaures Kupferoxyd.

$$C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{13},\ Cu\ O + 5\ aq. = \overline{Pi},\ Cu\ O + 5\ aq.$$

---

*) Diese Annal. Bd. XLVIII. S. 336.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII. S. 55.

Krystallisirtes pikrinsalpetersaures Kobaltoxydul.

$$\overline{Pi}, CoO + 5\ aq.$$

Pikrinsalpetersaures Nickeloxyd.

1)	Grünes Salz	$\overline{Pi}, NiO + 8\ aq.$
2)	Braunes Salz	$\overline{Pi}, NiO + 5\ aq.$
3)	Bei 160° getrocknetes Salz	$\overline{Pi}, NiO + aq.$

Pikrinsalpetersaures Zinkoxyd.

1)	Krystallisirtes Salz	$\overline{Pi}, ZnO + 8\ aq.$
2)	Im luftleeren Raum entwässertes Salz	$\overline{Pi}, ZnO + 5\ aq.$
3)	Bei 100° getrocknetes Salz	$\overline{Pi}, ZnO + 2\ aq.$
4)	Bis 140° erhitztes Salz.	$\overline{Pi}, ZnO + aq.$

Lufttrocknes pikrinsalpetersaures Manganoxydul.

$$\overline{Pi}, MnO + 5\ aq.$$

Pikrinsalpetersaures Silberoxyd.

Dumas giebt an, das Salz sey wasserfrei, während es nach Laurent 1 Aeq. Wasser enthält, welches bei 100° weggeht. M's Analyse führte ebenfalls zu der Formel:

$$\overline{Pi}, AgO + aq.$$

mit welcher übrigens auch Duma's Zahlen ziemlich übereinstimmen.

Pikrinsalpetersäure und Bleioxyd.

Die Verbindungen, welche diese beiden Körper eingehen können, sind sehr zahlreich.

1)	Zweifach basisches Salz	$\overline{Pi}, 2\ PbO + aq.$
	„ „ „ auf 130° erhitzt	$\overline{Pi}, 2\ PbO.$

Ist schon früher vor Laurent untersucht worden.

2)	Wasserfreies dreibasisches Salz	$\overline{Pi}, 3\ PbO.$
3)	Wasserhaltiges dreibasiches Salz	$\overline{Pi}, 3\ PbO + 3\ aq.$
	oder $\overline{Pi}, PbO, aq. + 2\ (PbO, HO).$	

4) Zwei und ein halbfach basisches Salz $2\overline{Pi}, 5\,PbO + 8\,aq.$
5) Fünffach basisches Salz $\overline{Pi}, 5\,PbO.$

Schon von Laurent analysirt. Laurent hat aufserdem noch

6) Wasserhaltiges anderthalbbasisches Salz $2\overline{Pi}, 3\,PbO + 3\,aq.$
beschrieben.

7) Doppelsalz mit essigsaurem Bleioxyd $2\overline{Pi}, 3\,PbO + \overline{Ac}, PbO + 8\,aq.$

Dieses Salz verliert bei 180° vier Aeq. Wasser.

Schunck *) hat ein ganz ähnliches Salz bei der Chrysolepinsäure beschrieben; diese Säure ist jedoch nach M. identisch mit der Pikrinsalpetersäure.**) Ueber diese vorläufige Mittheilung fehlen bis jetzt noch die experimentalen Belege.

Chloranilamid.

Laurent ***) hat gefunden, dafs, wenn man eine Auflösung von Ammoniak in Alkohol auf Chloranil giefst, sich ein Brei von feinen, rothbraunen Nadeln bildet, welche die Zusammensetzung :

$$C_{12}\,Cl_2\,O_4 + 2\,Ad$$

besitzen.

Folgende Gleichung erklärt die Bildung :

$$\underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}} + 4\,NH_3 = \underbrace{C_{12}\,Cl_2\,O_4,\,2\,Ad}_{\text{Chloranilamid.}} + 2\,Cl\,NH_4$$

Das Chloranilamid wird durch Säuren nicht zersetzt; Kali löst es in der Kälte, ohne es zu zerlegen, beim Sieden bildet sich unter Ammoniakentwickelung chloranilsaures Kali.

---

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 14.

**) Vergl. auch diese Annal. Bd. LII. S. 63.

***) Compt. rend. T. XIX p. 323.

Mit Schwefelsäure bildet das Chloranilamid eine violettrothe Lösung; Zusatz von einem Tropfen Wasser färbt die Lösung blau, eine gröfsere Quantität stellt die violettrothe Lösung wieder her, und das Chloranilamid schlägt sich unverändert nieder.

Neue Benzoylverbindungen.

Ueber die Destillationsproducte des Benzensulfürs und Benzenazotürs *[sulfure et azoture de benzène]*;

von *Aug. Laurent.* *)

Stilbenreihe. Bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium erhält man, je nach dem Concentrationsgrad der angewendeten Flüssigkeiten, der Temperatur, der An- oder Abwesenheit von Alkohol und der Dauer der Einwirkung, sehr zahlreiche und mannichfaltige Producte. Alle diese Verbindungen erleiden durch die Destillation eine weitere Umbildung; unter den neu entstandenen Producten tritt stets ein Kohlenwasserstoff auf, den Laurent mit dem Namen *Stilben* bezeichnet.

Zu seiner Darstellung wird Benzensulfür (C_{14} H_6 S_2) in einer Glasretorte erhitzt; es entwickelt sich hierbei zuerst Schwefelwasserstoff und eine kleine Menge eines sehr flüchtigen Körpers, welcher alle Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs besitzt. Wenn alle Gasentwicklung aufgehört hat, kann man die Temperatur des Rückstandes beträchtlich erhöhen, ehe die Destillation beginnt. Die Retorte enthält in dieser Periode zwei Producte, welche L. mit dem Namen *Stilben* und *Thionessale* bezeichnet.

*) Rev. scient. T. XVI. p. 373. u. T. XVIII. p. 197 u. 279.

Sie besitzen eine ungleiche Flüchtigkeit; bei der Destillation geht zuerst das Stilben über, und verdichtet sich im Hals der Retorte in Schuppen, alsdann destillirt das Thionessale, welches zu Nadeln erstarrt. Man sondert das erste Destillationsproduct, und erhitzt es mit Alkohol zum Sieden, welcher vorzugsweise das Stilben auflöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich rhomboidale Lamellen aus, welche, nachdem man sie auf einem Filter hat abtropfen lassen, in einem Kolben mit flachem Boden in einem Ueberschusse siedenden Aethers gelöst werden. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung erhält man sehr reine und schöne Krystalle von Stilben.

Dieser Körper ist farblos, perlmutterglänzend, geruchlos, selbst im Dampfzustande, löslicher in Alkohol als in Aether. Sein Schmelzpunkt ist variabel; beim Umschütteln wird er bei + 118° C. fest, in der Ruhe krystallisirt er bei 110°. Er destillirt ohne Veränderung und siedet bei 298°.

Die Dichtigkeit seines Dampfes wird durch die Zahl 8,13 dargestellt. Der Versuch, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, ergab 8,40 und 8,20. Durch die Einwirkung des Chlors, des Broms und der Salpetersäure entstehen neue Producte, auf welche wir sogleich zurückkommen. Rauchende Schwefelsäure löst das Stilben unter Bildung einer Sulfostilbensäure, deren Barytsalz löslich ist. Verdünnte Chromsäure greift das Stilben nicht an; concentrirte Säure dagegen wirkt beim Erhitzen heftig ein. Nimmt man die Reaction in einer Retorte vor, setzt alsdann Wasser zu und destillirt, so gehen Oeltröpfchen über, welche den Geruch und den Geschmack des Bittermandelöls besitzen. Der Luft ausgesetzt erstarren sie. Das Stilben kann also in die Verbindung zrückgeführt werden, welche ursprünglich zu seiner Darstellung verwendet wurde.

Die Zusammensetzung des Stilbens wird durch die Formel $C_7\ H_3$ ausgedrückt. Die Verbindungen führen aber zu dem Multiplum $C_{28}\ H_{12}$.

Leitet man Chlor in geschmolzenes Stilben, so wird es absorbirt, ohne dafs sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Bei verlängerter Einwirkung des Gases und Steigerung der Temperatur entstehen neue Producte, deren Bildung von Chlorwasserstoffsäureentwicklung begleitet ist. Nach Beendigung der Operation ist das Stilbén in 4 neue Verbindungen verwandelt :

1) Stilbenchlorür α) $C_{28}\ H_{12}\ Cl_2$.

2) Stilbenchlorür β) $C_{28}\ H_{12}\ Cl_2$.

3) Chlorure de Chlostilbase $C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}Cl_2$.

4) Eine ölartige Chlorverbindung.

Durch Kali werden diese Producte zerlegt. Das Stilbenchlorür α) liefert beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung Chlorkalium und verwandelt sich in eine ölartige, durch Wasser fällbare Materie, welche Laurent *Chlostilbase* nennt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt.

Das Stilbenchlorür β) giebt, auf dieselbe Weise behandelt, eine Verbindung, welche L. für isomer mit der vorhergehenden hält.

Das Brom verwandelt das Stilben in Producte, welche mit der durch die Einwirkung des Chlors erhaltenen *correspondiren.* L. beschreibt das Stilbenbromür $C_{28}\ H_{12}\ Br_2$. Die Einwirkung des Broms verwandelt die Chlostilbase in Bromure de Chlostilbase

$$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl\end{matrix}\right\} + Br_2,$$

welches krystallisirt.

Erhitzt man Stilben mit Salpetersäure zum Sieden, so entstehen gelbe, harzartige Materien, deren Zusammensetzung je nach der Dauer der Einwirkung, folgende Verbindungen darstellen.

Nitrostilbase $C_{28} \left\} \begin{matrix} H_{11} \\ NO_4 \end{matrix} \right\{$

Nitrostilbese $C_{28} \left\} \begin{matrix} H_{10} \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\{$

L's. Analyse der Nitrostilbese zeigte jedoch, dafs die Umwandlung noch vollständig war.

Aufser den beiden genannten Producten setzt die saure Lösung beim Erkalten ein leichtes, gelbes, krystalliniches Pulver ab. Dieses Pulver stellt eine neue Säure dar; es löst sich in Ammoniak, durch Salpetersäure wird die Säure, welche L. Nitrostilbensäure nennt, wieder ausgeschieden. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_{28} \left\} \begin{matrix} H_9 \\ NO_4 \end{matrix} \right\{ O_8 + 2\,HO$$

ausgedrückt. Das Ammoniaksalz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd ein unlösliches Salz von der Formel

$$C_{28} \left\} \begin{matrix} H_9 \\ NO_4 \end{matrix} \right\{ O_8 + 2\,AgO.$$

Die Nitrostilbensäure ist gelblich, beinahe unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol, löslicher noch in Aether. Sie schmilzt bei einer viel höheren Temperatur als die Nitrobenzinsäure und sublimirt in Blättchen.

Benzoësaurer Benzoylwasserstoff. Durch Behandlung von Bittermandelöl mit rauchender Salpetersäure hat L. den Körper erhalten, welchen Liebig und Pelouze*) unter obigem Namen beschrieben haben. Die Form des von L. erhaltenen Productes ist jedoch verschieden; es krystallisirt in graden rectangulairen Prismen, und nicht in schiefen; allein die Analyse hat dieselben Resultate geliefert.

L. drückt diese Verbindung durch die Formel

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XIX S. 289.

$$C_{28}\ H_{12}\ O_5 = C_{28}\ H_{11}\ O_4,\ HO$$

aus, und stellt sie unter dem Namen Stilbenüberoxyd oder stilbige Säure (*suroxide de stilbène ou acide stilbeux*) in die Stilbenreihe. Der benzoësaure Benzoylwasserstoff geht mit Kali eine Verbindung ein, die Laurent durch den Ausdruck

$$C_{28}\ H_{11}\ O_4,\ KO$$

darstellt.

Stilbeseüberoxyd oder *stilbesige Säure* (*suroxide de stilbèse ou acide stilbéseux*). Indem L. Bittermandelöl mit Chlor behandelte, und gegen das Ende der Operation erwärmte, erhielt er eine krystallinische Masse, welche er als ein Gemenge betrachtet von

Chlorbenzoyl,

Benzoësäure,

Stilbesiger Säure, und einer in feinen Nadeln krystallisirenden Materie (nicht näher bestimmt).

Man läfst die ölige Flüssigkeit abtropfen, und behandelt den zwischen Fliefspapier geprefsten Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether, welche die Benzoësäure und die nicht näher untersuchte krystallinische Materie löst; den nach dem Verdunsten bleibenden Rückstand dieser beiden Körper trennt man durch Ammoniak, welcher die Benzoësäure auflöst. Das von der Alkohol- und Aethermischung ungelöst gebliebene ist Stilbesige Säure; sie wird in einer grofsen Menge siedenden Aethers gelöst, welcher bei freiwilliger Verdunstung schöne Krystalle liefert. L. giebt für die Säure und für das Silbersalz folgende Formeln :

Stilbesige Säure $C_{28}\ H_{10}\ O_7 = C_{28}\ O_8\ O_5 + 2\ HO$.

Stilbesigsaures Silberoxyd $C_{28}\ H_8\ O_5 + 2\ AgO$.

Das folgende ist eine Uebersicht der nach Laurent's Ansicht in die Stilbenreihe gehörenden Verbindungen, zu denen er auch das Benzoin, die Benzilsäure, die Chlorbenzoësäure

u. s. w. rechnet. Zu bemerken ist, dafs in einigen dieser Formeln das Stickstoffaequivalent zu $\frac{177}{3}$ angenommen ist, wodurch, wie man weifs, eine numerische Uebereinstimmung zwischen den Oxyden und den Stickstoffverbindungen hervorgebracht wird. Zum Unterschied bezeichnen wir dieses Aequivalent mit Az. Es ist also $Az = \frac{N}{3}$.

Stilben	$C_{28}\ H_{12}$.
Chlostilbase α)	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$
Chlostilbase β)	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$
Stilbenchlorür α)	$C_{28}\ H_{12}\ Cl_2$.
Stilbenchlorür β)	$C_{28}\ H_{12}\ Cl_2$.
Bromure de Chlostilbase	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}Br_2$.
Nitrostilbase	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}$
Nitrostilbèse	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}$
Stilbenoxyd Benzoin	$C_{28}\ H_{12}\ O_4$.
Stilbenazotür Benzoinamid	$C_{28}\ H_{12}\ Az_4$.
Stilbige Säure Benzoës.Benzoylwasserst.	$C_{28}\ H_{12}\ O_5$.
Stilbigsaures Kali	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\K\end{matrix}\right\}O_5$.
Stilbesige Säure Suroxide de stilbèse	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\O_2\end{matrix}\right\}O_5$.
Azoture d'azastilbase Azobenzoilide	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Az\end{matrix}\right\}Az_2$.
Sousoxyde de stilbèse Benzil	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\O_2\end{matrix}\right\}O_2$.
Sousazoture d'azestilbèse Azobenzoyl	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Az_2\end{matrix}\right\}Az_2$.

Stilbige Säure Unterbenzoylige Säure	$C_{28}\ H_{12}\ O_5$.
Stilbigsaure Salze	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2\,M\end{matrix}\right\}O_5$.
Stilbensäure Benzilsäure	$C_{28}\ H_{12}\ O_6$.
Stilbensaure Salze	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\M\end{matrix}\right\}O_6$.
Nitrostilbensäure	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}O_{10}$.
Nitrostilbensaure Salze	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_9\\NO_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_{10}$.
Acide chlostilbasique Chlorbenzoësäure	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}O_{10}$.
Salze dieser Säure	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl\\2\,M\end{matrix}\right\}O_{10}$.
Brombenzoësäure	$C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Br\end{matrix}\right\}O_{10}$.

Thionessale. Mit diesem Namen bezeichnet Laurent *das* Product, welches bei der Zersetzung des Benzensulfürs nach dem Stilben überdestillirt. Es erstarrt im Halse der Retorte zu einer nadelförmigen Masse. Man sondert das Thionessale so gut als möglich von dem Stilben, und erhitzt es dann mit wenig Aether zum Sieden, wodurch das Stilben gelöst wird, und das Thionessale als eine weifse, pulverförmige Masse zurückbleibt. Man *kocht dieses* nunmehr mit einem grofsen Ueberschufs von Aether, bis Alles aufgelöst ist. Durch Abdampfen und Abkühlen erhält man das neue Product in Gestalt asbestartig oder kugelförmig gruppirter Nadeln. Siedendes Steinöl löst es mit Leichtigkeit. Beim Erkalten scheidet sich fast Alles wieder ab, wefshalb dieses sein bestes Lösungsmittel ist.

Das Thionessale ist farblos, geruchlos, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether; es schmilzt bei 178°. Mitunter bleibt es bis zur gewöhnlichen Temperatur flüssig. Es krystallisirt

schon bei sehr hoher Temperatur (233°), wenn man in die geschmolzene Masse einen Thionessalekrystall hineinwirft. Der Dampf dieses Körpers hat einen angenehmen Geruch; er brennt mit rufsender Flamme.

Durch Sieden mit einer alkoholischen Kalilösung wird diese Verbindung nicht zerlegt. Kalium zerstört sie unter Bildung von Schwefelkalium und Kohleabsatz. Das Thionessale wird durch die Formel

$$C_{26}\ H_9\ S$$

ausgedrückt.

Die Zersetzung, welche das Benzensulfür durch die Wärme erleidet, wird mithin durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{4\ C_{14}\ H_6\ S_2}_{\text{Benzensulfür.}} = \underbrace{C_{28}\ H_{12}}_{\text{Stilben.}} + \underbrace{C_{26}\ H_9\ S}_{\text{Thionessale.}} + 2\ C\ S_2 + 3\ S\ H$$

Das Thionessale wird vom Brom heftig angegriffen; es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, und es bleibt eine pulverförmige Materie zurück, welche beim Schmelzen krystallisirt. Diese Verbindung ist nach Laurent

Brométhionessile $C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} S.$

Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird ein gelbes, flockiges, schmelzbares Pulver gebildet:

Nitréthionessile $C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} S.$

Bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium erhielt Laurent verschiedene ölartige Producte, welche er vereinigte und der Destillation unterwarf. Es gehen zuerst Wasser, dann Ammoniak, endlich Schwefelwasserstoff und verschiedenen Oele über. Die ersten sehr flüssigen Producte werden auf Seite gesetzt, die darauf folgenden enthalten eine oder mehrere ölartige Picrylverbindungen, sehr löslich in Aether, Stilben, weniger löslich in Aether, Thionessale, noch weniger löslich,

endlich eine neue organische Basis, das Lophin, welches beinah' unlöslich in Aether ist.

Man kann diese verschiedenen Verbindungen von einander trennen, indem man alle Producte in Aether löst, und die successiv sich absetzenden Körper sondert.

Picryl. Durch Abdampfen der letzten Quantitäten der ätherischen Lösung erhält man eine dicke ölartige, mit krystallinischen Körnern durchsetzte Masse. Man wascht diese Körner zuerst mit Aether, läfst sie dann aus Aether und endlich mehrfach aus einer Mischung von Aether und Alkohol krystallisiren.

Der Picryl ist farblos, geruchlos, unlöslich in Wasser, es krystallisirt in Octaëdern, welche sich von einem schiefen Prisma herleiten lassen. Es ist sehr löslich in Aether, viel weniger löslich in Alkohol, Chlor und Brom vereinigen sich damit. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel

$$C_{42}\ H_{15}\ N\,O_4\ ^{*})$$

Durch die Einwirkung der Salpetersäure erhielt L. ein *gelbes* krystallinisches Pulver, das

$$\text{Nitripicryl} \qquad C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\ 3\,NO_4\end{matrix}\right\}N\ O_4.$$

Amaron. Wenn man Benzoylazotid (Nitrobenzoyl) $C_{14}\ H_5\ N$ (die Verbindung, welche man sehr häufig durch Vermischung von rohem Bittermandelöl mit Ammoniak erhält) der Destillation unterwirft, so geht zuerst eine kleine Menge einer *ölartigen* Substanz über, alsdann folgt ein Product, welches weniger flüchtig ist.

Dieses letztere ist ein Gemenge von *Amaron* und *Lophin.*

Man trennt diese Producte, indem man sie zuerst mit Aether wascht, in welchem sich das begleitende Oel auflöst. Alsdann

---

*) Im Original steht H_{14}. Nach einer brieflichen Mittheilung von L. enthält das Picryl aber H_{15}.

A. W. H.

erhitzt man es in einer Mischung von Alkohol mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure zum Sieden, wodurch das Lophin gelöst wird.

Man wascht das ungelöst gebliebene Amaron mit Alkohol, trocknet es und löst es in siedendem Steinöl, aus dem es beim Erkalten krystallisirt.

Auch der Aether löst das Amaron, aber nur in geringer Menge; in Wasser ist es unlöslich. Das Amaron schmilzt bei 233° und krystallisirt beim Abkühlen in strahlenförmig vereinigten Nadeln. In gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird diese Färbung zerstört. Auch siedende Salpetersäure löst es auf und setzt es bei dem Erkalten wieder in Nadeln ab. Eine siedende alkoholische Kalilösung greift das Amaron nicht an. Seine Zusammensetzung ist:

$$C_{32}\ H_{11}\ N$$

Lophin. Wird Hydrobenzamid (Benzenazotür) der Destillation unterworfen, so geht zuerst Ammoniak, dann aber ein wohlriechendes Oel über. In der Retorte bleibt eine Materie zurück, welche nur bei sehr starker Temperaturerhöhung destillirt. Giefst man diese Materie aus, statt sie zu destilliren, so erstarrt sie zu einer faserigen Masse, welche aus zwei Producten besteht, von denen das eine in Aether in hohem Grade löslich ist, während das andere, das *Lophin*, sich kaum darin auflöst.

Um das Lophin krystallisirt zu erhalten, erhitzt man es in einem Ballon mit Alkohol zum Sieden, und setzt alsdann Stücke von Kalihydrat hinzu, bis alles aufgelöst ist. Beim Erkalten setzt es sich in seidigen, büschelförmigen Nadeln ab, welche man auf einen Filter abtropfen läfst, und mit Alkohol wascht. L. glaubt, dafs es vielleicht noch besser wäre, das Lophin in Salzsäure und Alkohol zu lösen, und mit Ammoniak zu fällen.

Das Lophin ist farblos, geruchlos, ohne Geschmack, unlöslich im Wasser, beinah unlöslich in Alkohol und Aether. Steinöl und Terpentinöl lösen es auf. Sein bestes Lösungsmittel aber

ist eine alkoholische Kalilösung. Brom löst das Lophin auf, und verbindet sich mit demselben, die Wärme zerstört die Verbindung. — Die Lophinsalze sind unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol.

Die Zusammensetzung des Lophins wird durch die Formel

$$C_{46}\ H_{16}\ N_2\ ^{*})$$

ausgedrückt.

Salzsaures Lophin	— $Cl\,H$	$+ C_{46}\ H_{16}\ N_2$
Schwefelsaures Lophin	— SO_3	$+ C_{46}\ H_{16}\ N_2\ HO$
Salpetersaures Lophin	— NO_5	$+ C_{46}\ H_{16}\ N_2, HO + 2\,aq.$

Die beiden Wasseraequivalente des zuletzt genannten Salzes gehen beim Trocknen weg. Erhitzt man es zum Schmelzen, so entwickeln sich rothe Dämpfe.

Lophinplatinchlorid, $Cl\,H,\ C_{46}\ H_{16}\ N_2 + Cl_2\ Pt$. Dieses Salz wird erhalten, indem man alkoholische Lösungen von Lophin und Platinchlorid miteinander mischt. Es krystallisirt in langen Lamellen von blafsoraniengelber Farbe.

Nitrilophyl. Durch Sieden mit Salpetersäure wird das Lophin zerlegt; es bildet sich eine ölartige Materie, welche beim Erkalten erstarrt, und von Laurent Nitrilophyl genannt wird.

Man reinigt es durch Kochen mit Alkohol; es ist ein orangegelbes krystallinisches Pulver. Beim Erwärmen schmilzt es und scheint sich zum Theil ohne Zersetzung zu verflüchtigen; plötzlich aber verbrennt es unter Ausscheidung von Kohle. Es wird von siedendem Alkohol nur wenig gelöst; es löst sich dagegen in einer alkoholischen Kalilösung, aus der es durch Wasser wieder gefällt wird.

Bei einer Temperatur getrocknet, bei welcher es anfängt zu schmelzen, hat das Nitrolophil die Zusammensetzung:

$$C_{46} \left\{ \begin{matrix} H_{13} \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} N_2.$$

---

*) In der Abhandlung steht H_{17}; nach einer brieflichen Mittheilung von L. enthält das Lophin aber nur 16 Aeq. Wasserstoff.
A. W. H.

Amarin, eine neue organische Base.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl (Benzenoxyd) hat Laurent *) ein neues organisches Alkali erhalten, welches er unter dem Namen *Amarin* beschreibt. Seine Darstellung ist dem Verfahren analog, welches Laurent und A. W. Hofmann bei der Umwandlung des Phenylhydrats in Anilin eingehalten haben. Das Amarin ist farblos, krystallisirt in sechsflächigen Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und ohne Zersetzung flüchtig. Das Amarin hat die Zusammensetzung:

$$C_{42}\ H_{18}\ N_2.$$

Seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{3\ C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\ NH_3 = \underbrace{C_{42}\ H_{18}\ N_2}_{\text{Amarin.}} + 6\ HO$$

Das Amarin **) ist also mit dem Hydrobenzamid und Benzhhydamid, welche Laurent ebenfalls durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl erhalten hat, isomer.

L. hat das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz untersucht:

Chlorwasserstoffsaures Amarin $Cl\ H,\ C_{42}\ H_{18}\ N_2$.

Amarinplatinchlorid $Cl\ H,\ C_{42}\ H_{18}\ N_2 + Cl_2\ Pt$.

---

*) Compt. rend. T. XIX p. 353.

**) Wahrscheinlich wird sich das Amarin mit Leichtigkeit durch die Einwirkung von Kali auf Hydrobenzamid oder Benzhydramid darstellen lassen, ähnlich wie Fownes seine neue Base aus dem künstlichen Ameisenöl erhielt. A. W. H.

Ueber das Verhalten einiger Körper aus der Benzoylreihe gegen Bimsstein in höherer Temperatur.

Die Versuche, welche Reiset und Millon*) in dieser Richtung mit verschiedenen Substanzen angestellt haben, veranlafsten Barreswil und Boudault**), das Verhalten der Benzoësäure und des Bittermandelöls unter denselben Verhältnissen zu studiren.

Sie fanden, dafs ein Gemenge von 1 Thl. Benzoësäure mit 5—6 Thl. grobgepulvertem Bimsstein destillirt, sich in Kohlensäure und Benzol zerlegt. Die Benzoësäure erleidet also unter diesen Umständen dieselbe Zersetzung, welche durch Destillation mit Kalkhydrat oder beim Durchtreiben ihres Dampfes durch ein glühendes Rohr erfolgt. Bei der Anwendung des Bimssteins bedarf es keiner sehr hohen Temperatur; wurde dieselbe zu sehr gesteigert, so erhielten sie empyreumatische Producte, Naphtalin und einen Rückstand von Kohle. Die Kohlensäure, welche sich bei der Zersetzung der Benzoësäure durch Destillation mit Bimsstein entwickelt, enthält nach Barreswil's und Boudault's Versuchen stets eine kleine Menge Kohlenoxyd (2 pC.), welches indessen von einer secundären Zersetzung herzurühren scheint.

Bittermandelöl, dessen Dampf über eine Schichte rothglühenden Bimssteins destillirt wurde, zerlegte sich in Benzol und Kohlenoxyd:

$$\underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} = \underbrace{C_{12}\ H_6}_{\text{Benzol.}} + 2\ CO$$

*) Diese Ann. Bd. XLVII S. 199.

**) Journ. de pharm. et de chim 3 sér. T. V p. 265.

Benzoësaures Ammoniak lieferte unter gleichen Umständen Benzol und kohlensaures Ammoniak. Fehling *) fand, dafs sich bei der Destillation des benzoësauren Ammoniaks für sich Benzonitril (C_{14} H_5 N) erzeugt.

Benzamid gab bei niederer Temperatur Bittermandelöl, Wasserstoff und Stickstoff, bei hohen Temperaturen Benzol, Kohlenoxyd, Sticktoff und Wasserstoff.

Verbindung von Bittermandelöl mit Blausäure.

Völkel **) giebt an, dafs wenn man eine Mischung von Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° abdampft, ein gelber ölartiger Körper erhalten wird, den man durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit. Dieser Körper ist geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, unveränderlich an der Luft und von neutraler Reaction. Seine Dichtigkeit ist 1,124. Er zerlegt sich bei 170° in Blausäure und Bittermandelöl. Seine Zusammensetzung ist :

$$C_{16}\ H_7\ N\ O_2 = C_2\ N\ H + C_{14}\ H_6\ O_2.$$

Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitronaphtalese und Binitrobenzid.

Wird nach Zinin ***) eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Auflösung von Nitronaphtalese $\left(C_{20}\ \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 2\ NO_4 \end{matrix} \right\}\right)$ mit

*) Diese Ann. Bd. XLIX S. 91.

**) Pogg. Ann. Bd. LXII S. 444.

***) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXIII S. 29.

Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich beim Aufsieden eine grofse Menge Schwefel ab, und beim Abkühlen krystallisiren gelbe Nadeln von Metallglanz. Diese Krystalle sind eine neue organische Base, für welche Zinin den Namen *Seminaphtalidam* (besser Seminaphtalidin) vorschlägt. Sie ist nur wenig in Wasser löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 160°. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert sie eine dunkelviolettrothe Flüssigkeit. Das Seminaphtalidin bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze.

Die Zusammensetzung der Base wird durch die Formel :

$$C_{10}\ H_5\ N$$

ausgedrückt.

Schwefelsaures Seminaphtalidin $SO_3,\ C_{10}\ H_5\ N + HO$.
Chlorwasserstoffsaures " $Cl\ H,\ C_{10}\ H_5\ N$.

Auf ähnliche Weise hat Zinin durch Behandlung von Binitrobenzid mit Schwefelammonium einen basischen Körper erhalten, welchen er Semibenzidam nennt. Diese Verbindung, welche rein darzustellen indessen bis jetzt ihm nicht gelang, scheint nach der Formel : $C_6\ H_4\ N$ zusammengesetzt zu seyn *).

Bei der Behandlung des Benzils erhielt Zinin einen eigenthümlichen, in Wasser unlöslichen, nach Bittermandelöl riechenden Körper, welcher nach der Formel :

$$C_{14}\ H_6\ O$$

zusammengesetzt ist.

---

*) Ueber das Verhalten des Schwefelammoniums gegen das Binitrobenzid, siehe auch die Abhandlung von J. S. Muspratt und A. W. Hofmann über das Toluidin (diese Ann. Bd. LIV S. 27).

Ueber das Verhalten einiger organischen Basen gegen das polarisirte Licht.

Die Untersuchungen, welche bis jetzt über das Verhalten organischer Körper gegen das polarisirte Licht angestellt worden sind, haben gezeigt, dafs keine künstlich dargestellte Substanz, welche man dieser Prüfung unterworfen hat, mit Rotationsvermögen begabt ist.

Es war daher von Interesse, das Verhalten einiger organischer Basen in dieser Richtung zu untersuchen.

Laurent *) wählte hierzu das von ihm kürzlich entdeckte Lophin und Amarin, sowie das Anilin. Die beiden ersteren wurden in ihrer salzsauren Lösung untersucht. Aber weder die genannten Basen, noch Phenylhydrat, welches gleichfalls untersucht wurde, zeigten die mindeste Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Ganz anders verhielt sich das in der Natur vorkommende Nicotin. Das reine Nicotin lenkte die Polarisationsebene zur Linken, das chlorwasserstoffsaure Salz zur Rechten ab.

Ueber ein neues Amid, welches durch die Einwirkung von Ammoniak auf Oele und Fette entsteht.

Boullay **) fand, dafs die Ammoniakseife, welche man durch die Einwirkung des Ammoniakgases auf Olivenöl oder

*) Compt. rend. T. XIX p. 925.

**) Compt. rend. T. XVII p. 1346.

Fett, oder durch Behandlung eines Gemenges dieser fetten Körper mit ammoniakalischem Alkohol oder wässeriger Ammoniakflüssigkeit erhält, ein Product liefert, welches sich in siedendem Wasser vertheilt, ohne sich aufzulösen. Beim Abkühlen gesteht es gröfsten Theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche verschiedene Producte, Glycerin, Farbstoff, eine besondere Säure u. s. w. enthält. Löst man die gestandene Masse in Alkohol, so erhält man eine weifse krystallinische, völlig neutrale Substanz, welche mehrfach umkrystallisirt, geschmolzen und im Wasserbade getrocknet, durch die Formel:

$$C_{34}\ H_{33}\ O_2 + Ad$$

dargestellt wird, also *Margaramid* ist.

Das Margaramid schmilzt ungefähr bei 60° und verbrennt wie die fetten Körper mit rufsender Flamme, ohne Kohle zu hinterlassen. Durch concentrirte Säuren und Alkalien wird das Margaramid zerlegt in Ammoniak und Margarinsäure.

Euxanthinsäure, Euxanthon *(Purreesäure, Purrenon).*

Es würde vor einiger Zeit eine Untersuchung von Stenhouse *) über den unter dem Namen *Purree* (Indian yellow, jaune Indien) nach Europa eingeführten gelben Farbstoff mitgetheilt. Dieser Stoff ist gleichzeitig auch von Erdmann **) untersucht worden, aus dessen Abhandlung wir noch folgendes nachtragen.

Die Analyse der aus diesem Stoffe dargestellten Säure, welche S. Purreesäure nennt und für welche E. den passenderen

---

*) Diese Ann. Bd. LI S. 423.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 190.

Namen Euxanthinsäure vorschlägt, sowie eines Bleisalzes, führte S. zu den Formeln:

$$C_{20}\ H_9\ O_{11}$$
$$C_{20}\ H_9\ O_{11},\ PbO.$$

Das Bleisalz, welches zur Atomgewichtsbestimmung gedient hatte, wurde von S. durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker dargestellt und bei 100° getrocknet.

E. dagegen fällte sein Bleisalz aus einer Lösung des neutralen Ammoniaksalzes und trocknete es bei 120°.

Seine analytischen Resultate führten ihn zu der Formel:

Euxanthinsäure $C_{40}\ H_{16}\ O_{21}$
Euxanthinsaures Bleioxyd $C_{40}\ H_{16}\ O_{21} + PbO$

E. analysirte ferner ein Magnesiasalz, welches durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung von euxanthinsaurem Ammoniak mit Chlormagnesium dargestellt worden war. Er fand für das bei 130° getrocknete Salz die Zusammensetzung:

$$C_{40}\ H_{16}\ O_{21} + 2\ MgO.$$

Das krystallisirte, neben Schwefelsäure, getrocknete Ammoniaksalz hat nach E. die Formel:

$$C_{40}\ H_{16}\ O_{21},\ N\ H_4\ O + HO.$$

Euxanthon.

Dieser indifferente Körper, welchen Stenhouse durch Sublimation der unreinen Säure erhielt und Purrenon genannt hat, bildet sich nach E. nicht blofs beim Erhitzen der freien Euxanthinsäure und besonders des Blei- und Barytsalzes, in Form eines gelben, nadelförmigen Sublimates, sondern auch durch Auflösung der Säure in Schwefelsäure und durch Behandlung einer Alkohollösung mit Chlorwasserstoffsäure. Am leichtesten gewinnt man ihn, wenn man Euxanthinsäure in einem Kölbchen

im Luftbade bis 160° — 180° erhitzt. Die Masse schmilzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasser. Nach einigen Minuten übergiefst man die geschmolzene Masse mit verdünntem Ammoniak, welcher allenfalls unzersetzt gebliebene Euxanthinsäure löst, während Euxanthon zurückbleibt, welches man aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen von E. führen zu derselben Formel:

$$C_{13}\ H_4\ O_4,$$

welche S. aufgestellt hatte.

Die Bildungsweise des Euxanthons ist bis jetzt nicht in einer einfachen Gleichung zu verfolgen.

---

c) Indifferente Stoffe.

Gegenwart des Indigo's in einigen Orchideen.

Calvert*) beobachtete, dafs die Stengel von *Limodorum* Tankervillae Schwarz, Phajus grandifolius und Bletia Tankervillae, sich an der Luft blau färbten. Er vermuthete, dafs diese Färbung von Indigo herrühren möchte, und es gelang ihm, die Gegenwart dieses Stoffes auf eine bestimmte Art nachzuweisen.

Aus den Versuchen C.'s scheint hervorzugehen, *dafs nur die* Stengel dieser Pflanzen Indigo enthalten; in den Blättern, welche von der nahezu reifen Pflanze eingesammelt waren, konnte C. keinen Indigo auffinden.

---

*) Journ. de pharm. et de chim. 3 sér. T. VI p. 198.

Ueber den Ursprung und die Beschaffenheit der organischen Farbstoffe und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffs auf dieselben.

von *F. Preisser* *).

Den gröfsten Theil der Kenntnisse, welche wir über die Farbstoffe besitzen, verdanken wir den Untersuchungen Chevreul's. Nach der Ansicht dieses Chemikers enthalten die gefärbten Pflanzentheile gewöhnlich gleichzeitig mehrere verschiedene Farbstoffe, wodurch ihre Darstellung im reinen Zustande sehr schwer wird. Demzufolge nahm man bisher an, dafs die rothen Pigmente gewöhnlich von gelben, und diese wieder in der Regel von fahlen und braunen Stoffen begleitet seyen.

Die Untersuchungen Preisser's haben dargethan, dafs alle diese verschiedenen Farbstoffe meist von einer einzigen farblosen Substanz herrühren, deren Veränderungen zur Erzeugung der mannigfaltigsten Farben Veranlassung geben.

Das Verfahren, zu welchem P. nach einigen Versuchen für die Darstellung dieser ursprünglichen Stoffe gelangte, ist sehr einfach und besteht in Folgendem:

Man behandelt die färbende Substanz mit Wasser, Alkohol, Aether oder einem schwach alkalischen Wasser und schüttelt gut ausgewaschenes, durch Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds mit kaustischem Ammoniak dargestelltes Bleioxydhydrat mit den gefärbten Flüssigkeiten. Oft in der Kälte, seltener mit Hülfe einer gelinden Wärme, setzt sich aller Farbstoff als unlöslicher Bleilack ab, und die Flüssigkeiten sind vollkommen entfärbt.

---

*) Journ. de pharm. et de chim. 3 sér. T. V p. 191 u. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII. S. 129.

Die Lacke, welche man erhält, sind um so weniger gefärbt, je frischer die Färbemittel waren, welche man anwandte.

Behandelt man den auf diese Weise erhaltenen Bleilack mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffsäure, so wird er zerlegt, es bildet sich Schwefelblei, und man erhält eine vollkommen farblose Flüssigkeit, welche unter dem Recipienten der Luftpumpe oder in mit Papier bedeckten Gläsern durch freiwillige Verdunstung farblose Krystalle liefert.

Die Veränderung, welche die gefärbten Materien durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erleiden, ist eine wahre Desoxydation, denn wenn man einen Strom dieses Gases in die klare und durchsichtige Lösung eines reinen Farbstoffes eintreten läfst, so setzt sich immer Schwefel ab. Wenn man die farblos gewordene Flüssigkeit langsam im luftleeren Raume abdampft, um ihr alles Gas, welches sie noch gelöst enthalten kann, zu nehmen, so scheiden sich farblose oder sehr schwach gefärbte Krystalle ab, in welchen man nicht die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff findet.

Wenn man diese farblosen Stoffe der Luft überläfst, so färben sie sich immer mehr und mehr, gelangen zu einer stabilen Farbe, welche jedoch bei fortgesetzter Einwirkung der Luft und hauptsächlich des Lichtes wieder verschwindet. Diese Färbung geschieht sehr rasch und auf eine energische Art unter dem doppelten Einflusse der Luft und eines Alkali's, *besonders* des Ammoniaks.

Aus den Untersuchungen P's geht hervor, dafs die sogenannten Lacke wirkliche Salze sind in bestimmten chemischen Proportionen. Die Erfahrung zeigt, dafs man durch Behandlung irgend eines Farbstoffes mit ein wenig Bleioxydhydrat, wenn man vermeidet ein Uebermaafs hinzuzusetzen, gut auswascht und den erhaltenen Niederschlag trocknet, durch Verbrennung stets dasselbe Gewicht Bleioxyd für dieselbe

Menge angewandten Bleilacks im Rückstand erhält. Diese Menge ist in dem Maſse kleiner, als der Stoff mehr oxydirt war.

1. Rothe Pigmente.

Brasilin.

Dieses Pigment, das den Hölzern, welche im Handel und in der Droguerie unter den Namen eigentliches Brasilienholz, Fernambuk, St. Martha-, Nicaragua-, Sapan-, Brasiliett-, Californien-, Terra firma-Holz bekannt sind, die rothfärbenden Eigenschaften ertheilt, wurde von Chevreul entdeckt, welcher es auf dieselbe Art wie das Hämatoxylin durch Behandlung des Brasilholzes mit Alkohol erhielt. Aber dieſs Verfahren liefert es nur in unreinem Zustande. P. erhielt es im Zustande groſser Reinheit, indem er den inneren und wenig gefärbten Theil des Brasilholzes auf die weiter oben beschriebene Weise behandelte.

Eigenschaften. Das Brasilin ist eben so wie das vor Kurzem von Erdmann*) rein dargestellte Hämatoxylin an sich selbst nicht gefärbt. Es erscheint in Gestalt kleiner farbloser Nadeln, welche rechtwinklige Prismen zu seyn scheinen. Sein Geschmack ist zuckerartig, mit einem leicht bittern Nachgeschmacke.

Es ist in Wasser löslich. Seine Auflösung erhält sich längere Zeit ohne Veränderung; sie färbt sich bloſs gelb und wird an den Rändern ziemlich lebhaft roth. Durch Sieden zeigt sich die Färbung viel rascher; die Flüssigkeit wird schön carmoisinroth, und wenn man diese gefärbte Flüssigkeit der Verdunstung überläſst, so setzt sie eine Menge atlasartiger Nadeln von einem lebhaften und sehr schönen Roth ab.

Das lebhaft roth gefärbte Brasilin bezeichnet P. mit dem Namen *Brasilein.*

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV S. 292.

Das Brasilin ist löslich in Alkohol und in Aether.

Chlorwasserstoffsäure färbt es bei Einwirkung der Luft lebhaft roth.

Schwefelsäure löst es auf, indem sie es gelb färbt und bald schwärzt.

Verdünnte Salpetersäure röthet es sehr stark.

Durch Erwärmung entbinden sich röthliche Dämpfe, und es bildet sich Oxalsäure.

Sobald man eine concentrirte Brasilinlösung der Einwirkung der Chromsäure oder des doppelt-chromsauren Kali's in feinem Pulver aussetzt, erfolgt ein heftiges Aufbrausen. Zu gleicher Zeit färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, wird immer dunkler und es scheidet sich nach Verlauf einiger Stunden ein dunkelcarmoisinroth gefärbter Lack vollkommen ab. Dieser Lack besteht aus dem veränderten Farbstoffe (Brasileïn) und Chromoxyd. Er ist nicht sehr beständig, denn einiges Waschen mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser nimmt den ganzen Farbstoff weg, und es bleibt nur ein grünes Pulver, welches reines Chromoxyd ist, zurück.

Die feuchten Krystalle des Brasilin färben sich nach und nach tief purpurroth, wenn man sie unter eine grofse Glocke neben eine Schale mit kaustischem Ammoniak bringt. Giefst man das Ammoniak direct auf die Krystalle, so erfolgt die Färbung augenblicklich. Wenn es bei Abschlufs der Luft auf dieselben einwirkt, indem man einige Brasilinkrystalle und Ammoniak unter eine mit Quecksilber erfüllte Glocke bringt, so ist die Färbung kaum bemerkbar.

Kali und Natron geben mit dem Brasilin, bei Einwirkung der Luft, eine blutrothe Färbung, welche von Chlorwasserstoffsäure nach Verlauf einer Stunde gefällt wird. Kalkwasser röthet die Brasilinlösung; auch bemerkt man, wenn man diese Lösung durch ein nicht mit Säure gewaschenes Papier filtrirt, dafs dieses Papier

nach Verlauf einiger Stunden lebhaft scharlachroth gefärbt erscheint.

Salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid werden reducirt, wenn man sie mit Brasilin kocht.

Essigsaures Bleioxyd giebt in seiner Lösung einen gelblichweifsen Niederschlag, welcher sich aber beim Trocknen bräunt.

Wenn man in einem Destillirapparate eine Brasilinlösung mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhitzt, so zeigt sich in der Flüssigkeit eine stürmische Bewegung; es entweicht kein Gas, aber das überdestillirte Product enthält Ameisensäure. Die Flüssigkeit in der Retorte ist stark roth gefärbt; der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt sich schwefelsaures Manganoxydul ab und es bleibt in der gefärbten Mutterlauge derselbe veränderte Farbstoff zurück, welchen man mit Chromsäure erhält.

Das Brasilin in einem kleinen Glasrohre erhitzt, verkohlt, ohne Spuren von Ammoniak zu geben, selbst wenn man es mit kaustischem Kali mengt.

P. hat die Bleiverbindungen des Brasilins der Analyse unterworfen. Er stellte für diese Lacke folgende Formeln auf:

Brasilinbleioxyd	$C_{36}\ H_{14}\ O_{12} + PbO$
Brasileïnbleioxyd	$C_{36}\ H_{14}\ O_{14} + 2\ PbO$

Carthamin.

Die Kenntnifs der chemischen Zusammensetzung der Blüthen von *Carthamus tinctoria*, einer unter dem Namen Saflor bekannteren Distelgattung, verdankt man Beckmann, Dufour und Marchais. Man nimmt in diesen Blüthen zwei verschiedene Farbstoffe an; den einen, gelb und löslich in Wasser, kann man schon durch einfaches Waschen erhalten; der andere ist roth, unlöslich in Wasser, löslich in schwachen Alkalien, wenig löslich in Alkohol und noch weniger in Aether. Diesem letzteren hat Chevreul den Namen *Carthamin* gegeben. Nach

Döbereiner besitzt der gelbe Farbstoff alkalische Eigenschaften, während sich der rothe Farbstoff sauer zeigt, wefshalb er vorgeschlagen hat, ihn *Carthaminsäure* zu nennen. Nach ihm bildet dieses rothe Pigment mit den Alkalien besondere Salze, von welchen einige, wie das carthaminsaure Natron, in seidenartigen glänzenden Nadeln krystallisiren. Diese Salze sind alle farblos und zeigen die merkwürdige Eigenschaft, dafs sie mit den vegetabilischen Säuren einen glänzenden rosenrothen *Niederschlag* geben.

Das beste Verfahren, um das Carthamin isolirt darzustellen, besteht darin, die Blüthen des Saflors durch Wasser auszuziehen, welches das ganze gelbe Pigment wegnimmt. Hierauf setzt man sie der Einwirkung eines durch ein wenig kohlensaures Natron leicht alkalisch gemachten Wassers aus. Die alkalische Flüssigkeit wird alsdann durch Bleioxydhydrat gefällt, welches einen unlöslichen Lack von carthaminsaurem Bleioxyd bildet. Man zersetzt dieses vorher gut ausgewaschene Salz durch ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoff, filtrirt und erhält so eine hell*gelb* gefärbte, dem gelben durch das Waschen mit Wasser den Blüthen entzogenen Pigmente ganz ähnliche Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit liefert durch freiwillige Verdunstung, oder wenn sie hinreichend gesättigt war, augenblicklich weifse Nadeln. Diese sind das reine Carthamin.

Eigenschaften. Das reine Carthamin erscheint *in kleinen*, prismatischen weifsen Nadeln von leicht bitterem Geschmacke. Es ist etwas löslich in Alkohol, weniger in Wasser.

An der Luft färbt es sich sehr wenig lichtgelb.

Schwefelsäure färbt es nicht, löst es aber auf; concentrirt, schwärzt sie es nach einigen Minuten. Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bringen keine Färbung hervor und lösen es nur bei Anwendung einer geringen Wärme auf.

Mit einigen Blasen Sauerstoff in eine Quecksilberglocke gebracht, nimmt es selbst nach Verlauf von einigen Tagen nur eine gelbe Färbung an. Es erleidet jedoch, sobald es mit Sauerstoff und Alkalien zusammengebracht wird, eine merkbare Veränderung. Es färbt sich plötzlich gelb und alsdann rosenroth, dem Roth des Saflors analog. Dieser Stoff löst sich alsdann sehr gut in den Alkalien, und durch Neutralisation der Lösung mit Citronensäure schlägt man rothe, dem auf gewöhnlichem Wege bereiteten Carthamin ähnliche Flocken nieder. P. giebt diesem rothen Stoffe den Namen *Carthameïn.*

Ammoniak färbt das weifse Carthamin rosenroth, und zwar schwerer als kaustisches oder kohlensaures Kali oder Natron.

Unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke, abgeschlossen von dem Einflusse der Luft, besitzen die Alkalien nicht die Eigenschaft, das Carthamin in Carthameïn zu verwandeln.

Essigsaures Bleioxyd schlägt das Carthamin in Gestalt eines weifsen Lackes nieder, welcher sich bei dem verlängerten Einflusse der Luft gelb und dann rosenroth färbt.

Auf brennende Kohlen geworfen, schmilzt das Carthamin, schwillt auf und zersetzt sich, indem es einen pikanten Geruch ausstöfst, aber ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Gelbes Pigment des Saflors. P. hat das gelbe Pigment des Saflors zuerst als einen Uebergangszustand vom weifsen Carthamin zum Carthameïn betrachtet, wurde jedoch durch die genauere Prüfung seiner Eigenschaften genöthigt, seine Ansicht zu ändern. Durch kein Mittel gelang es ihm, aus dieser gelben Flüssigkeit Krystalle zu erhalten, und obgleich er sie, nachdem sie concentrirt worden waren, mit Chromsäure, mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, sowie mit Bleihyperoxyd behandelte, so konnte er doch die rosenrothe Farbe in derselben nicht erzeugen. Bis zur Trockne eingedampft, gab diese Flüssigkeit eine gelbe Masse, welche er mit Aether behandelte. Die ätherische Tinctur setzte

nach zweitägiger freiwilliger Verdunstung eine pulverige gelbe Masse ab, welche keine Spuren von Krystallisation zeigte.

P. hat das Carthamin, das Carthameïn und das veränderte Carthamin der Analyse unterworfen.

Er stellt für das reine trockne Carthamin die Formel:

$$C_{26}\ H_9\ O_5$$

und für das krystallisirte die Formel:

$$C_{26}\ H_9\ O_5 + 2\ aq.$$

auf.

Das gefärbte Carthamin oder das Carthameïn hat nach P. die Zusammensetzung:

$$C_{26}\ H_9\ O_7$$

ist also aus dem Vorigen durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff entstanden.

Für das durch Luft und Sonne veränderte, vergelbte, in Wasser löslich gewordene Carthamin nimmt P. die Zusammensetzung:

$$C_{24}\ H_7\ O_7$$

an, wonach durch die Einwirkung der Atmosphäre 2 Aeq. Kohle und 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Carthamin ausgetreten wären.

Santalin.

Pelletier analysirte zuerst das Sandelholz und isolirte den rothen Farbstoff, welchen er mit dem Namen *Santalin* bezeichnete. Pelletier analysirte diese Substanz und stellte sie durch die Formel

$$C_{16}\ H_8\ O_{32}$$

dar. Er betrachtete sie als einen sauren Farbstoff, wegen seiner Affinität zu den Salze bildenden Basen.

Extraction und Eigenschaften des Santalins. Das Sandelholz wurde mit Aether behandelt, welcher sich stark dunkelroth färbte. Die bis auf $^2/_3$ eingedampfte Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd-

hydrat versetzt. Es bildete sich ein reichlicher dunkelrother Lack von santalinsaurem Bleioxyd. Dieses Salz wurde auf einem Filter ausgewaschen und alsdann, in Wasser eingerührt, einem Strome Schwefelwasserstoffsäure ausgesetzt. Nach dem Filtriren erhielt P. eine nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Durch Abdampfen im luftleeren Raume lieferte sie ein weifsliches krystallinisches Pulver. Diefs ist das reine Santalin.

Dieses Pulver absorbirt leicht den Sauerstoff der Luft. Wenn man es mit Wasser kocht, so färbt es sich roth. Die Alkalien, Kali, Natron und Ammoniak lassen es augenblicklich eine dunkelrothe Farbe annehmen. Essigsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure in verdünntem Zustande lösen es mit rother Farbe auf.

Es verbindet sich mit dem Bleioxyde und das Salz ist rothbraun gefärbt.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen färben sich an den Rändern roth. Ein Tropfen eines Alkali's dunkelt die Färbung sogleich.

Eine zum Sieden erhitzte Santalinlösung läfst beim Erkalten ein rothes Pulver absetzen, in welchem man mittelst des Mikroskopes deutlich eine Menge kleiner, lebhaft rother Nadeln unterscheidet. Diese sind das *Santaleïn.*

In einer Röhre geglüht, giebt es kein stickstoffhaltiges Product.

Schon vor einigen Jahren hat P. gemeinschaftlich mit Girardin den Farbstoff eines in England vielfältig unter dem Namen *Barwood* oder *Camwood* angewendeten Rothsalzes untersucht. Sie halten diesen Farbstoff identisch mit dem Santalin.

Carmin.

Erst im Jahre 1818 wurde der Farbstoff der Cochenille durch Pelletier und Caventou isolirt dargestellt, welche ihm den Namen *Carmin* gaben. Sie erhielten dasselbe, indem sie

die Cochenille mit Aether auszogen, welcher alles Fett wegnimmt, den Rückstand mehrmals mit siedendem Alkohol, und den nach dem Erkalten gebildeten Niederschlag mit kaltem Alkohol behandelten, welchem endlich ein gleiches Volumen reinen wässerigen Aethers zugesetzt wurde. Das Carmin setzt sich in purpurrothen und krystallinischen Körnern ab. Lassaigne fand 1819 diesen Stoff im Kermes (*Coccus ilicis*), und es ist sehr wahrscheinlich, dafs er gleichfalls in allen anderen Coccusarten vorkommt, welche, wie die Cochenille, oder der polnische Kermes, oder der Gummilack des Handels, färbende Stoffe liefern. Pelletier analysirte das Carmin im Jahre 1832 und gab ihm die Formel $C_{16}\ H_{13}\ N\ O_{10}$; er giebt diese Formel jedoch nur mit Vorbehalt, indem er vermuthet, dafs die Substanz ein wenig Wasser enthielt, da es sehr schwer ist, sie zu trocknen, ohne sie zu verändern.

Um das Carmin im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten, zog P. gute Cochenille, um sie von den ganzen Fettstoffen zu befreien, mit Aether aus und machte alsdann eine starke Abkochung in Wasser. Bleioxydhydrat schlug den ganzen Farbstoff nieder und die obenstehende Flüssigkeit blieb vollkommen entfärbt. Das violette carminsaure Bleioxyd wurde durch ein Uebermaafs Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, und die filtrirte, fast farblose Flüssigkeit setzte nach dem Erkalten kleine blassgelbe Nadeln ab, welche durch Waschen mit Aether und Pressen zwischen Papier ganz weifs wurden.

Eigenschaften. Das Carmin ist farblos und hat einen ekelhaften, sehr widrigen Geschmack. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, viel weniger in Aether.

In Berührung mit der Luft färbt es sich langsam; seine Lösung wird an den Rändern gelbroth. Wenn man sie kocht, so färbt sie sich und setzt durch Concentration eine Menge schön purpurrother Flocken von *Carmeïn* ab.

Diese farblose Carminlösung giebt, in einer kleinen Retorte

mit doppelt-chromsaurem Kali erhitzt, eine schön rothgefärbte Flüssigkeit, welche bald einen Lack in Gestalt einer Menge rother Flocken absetzt, welcher aus Carmeïn und Chromoxyd zusammengesetzt ist. Mit kaustischem Kali behandelt, zersetzt sich dieser Lack, und es bleibt Chromoxyd als grünes Pulver zurück.

Das Carmin röthet sich bei der Einwirkung von Mineralsäuren, besonders der Salpetersäure, und löst sich in denselben. Die Alkalien färben es augenblicklich mehr oder weniger dunkelrothviolett, und es setzt sich zu gleicher Zeit der Farbstoff gröfstentheils ab.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag, welcher jedoch an der Luft blau wird und sich, wenn man ihn schüttelt, dunkel blauviolett färbt. Das Carmin und das Carmeïn sind an und für sich nicht flüchtig, ein kleiner Theil des Farbstoffes wird nur durch die Dämpfe des zersetzten Theiles mit fortgerissen. Beide liefern bei ihrer Zersetzung ammoniakalische Producte.

2. Gelbe Pigmente.

Quercitrin.

Dem hauptsächlichen Farbstoffe der Rinde des Quercitrons (*Quercus nigra L.*, *Quercus tinctoria*, *Michaux*) gab Chevreul den Namen *Quercitrin*. Durch langsames Eindicken eines Aufgusses oder einer Abkochung der Rinde erhielt er es beim Erkalten in kleinen blafsgelben, ein wenig grauen Blättchen oder Schuppen. Nach diesem Chemiker kommt dieser Stoff in der Rinde von einem rothfärbenden und braunen Pigmente und Gerbstoff begleitet vor; die beiden ersteren Substanzen rühren theilweise wenigstens von einer Veränderung des Quercitrins her. Die alte Abkochung des Quercitrons giebt bei der Färberei wenig aus; denn es hat sich ein grofser Theil des Quercitrins abgesetzt, und das, was in der Lösung zurückbleibt, hat eine dunkle Farbe und befestigt sich weniger leicht auf den Stoffen.

Im Jahre 1840 stellte Bolley *) einige Versuche über den gelben Farbstoff des Quercitrons an. Er erhielt ihn durch Ausziehen der pulverisirten Rinde durch Alkohol von 84° in einem Verdrängungsapparate, durch Fällung des Gerbstoffes mittelst Thierleim oder ein wenig Kalk und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit. Er setzt sich in gelben krystallinischen Krusten ab. Man reinigt dieselben durch Waschen mit Wasser, setzt, nachdem man sie mehrere Male in Alkohol gelöst hat, Wasser zu und erhält durch Abdampfen der Lösung endlich ein schwefel- oder sogar chromgelbes krystallinisches Pulver. Bolley giebt diesem Stoffe den Namen *Quercitronsäure*, weil er das Lackmus merklich röthet und mit den Basen Verbindungen eingeht. Er bezeichnet ihn durch die Formel $C_{16}\ H_8\ O_9 + H\ O$ und sein Bleisalz durch $C_{16}\ H_8\ O_9 + PbO$.

P. erhielt das Quercitrin folgendermafsen. Der wässrigen Quercitronabkochung wurde zuerst ein wenig Thierleim zugesetzt, um den ganzen Gerbstoff zu fällen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit einer sehr geringen Menge Bleioxydhydrat behandelt, welche einen schmutzig-braunen Niederschlag hervorbrachte. Die abgegossene Flüssigkeit hatte eine sehr schöne goldgelbe Farbe und gab mit demselben Hydrat einen glänzend gelben reichlichen Niederschlag.

Dieser letztere Lack wurde, nachdem er gut ausgewaschen war, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Die hierdurch erhaltene farblose Flüssigkeit lieferte, im luftleeren Raume abgedampft, weifse Nadeln von reinem Quercitrin.

Eigenschaften. Das Quercitrin ist farblos und besitzt einen zuckersüfsen Geschmack mit bitterem Nachgeschmack.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich.

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII. S. 101.

An der Luft färbt es sich langsam lichtgelb, und die Lösung setzt nach und nach gelblich-weifse Flocken von krystallinischem Ansehen ab. Die längere Zeit der Luft ausgesetzte wässerige Lösung erlangt zuletzt eine dunkelgelbe Farbe.

Mineralsäuren lösen es auf und färben es zugleich gelb.

Die Alkalien färben es beim Einflusse der Luft dunkelbraungelb. Ammoniak bringt dieselbe Wirkung hervor. Kalkwasser bewirkt darin sogleich eine braungelbe Färbung; filtrirt man eine farblose Quercitrinlösung durch ein nicht mit Säure gewaschenes Papier, so färbt sich dasselbe ebenfalls braun. Essigsaures Bleioxyd giebt mit Quercitrin einen weifsen Niederschlag, welchen man in einer mit Stickstoff erfüllten Röhre trocknen kann, ohne dafs er sich merklich färbt; an der Luft jedoch nimmt er nach Verlauf einiger Stunden eine gelbe Färbung an. Kocht man eine Quercitrinlösung in einer Schale, so trübt sie sich und setzt eine Menge kleiner nadelförmiger Krystalle von *Quercitreïn* ab, welches weniger löslich in Wasser ist und mit Bleioxydhydrat einen schön goldgelben Lack von quercitreïnsaurem Bleioxyd bildet.

Diese Thatsachen beweisen, dafs in der Rinde des Quercitrons nur ein einziger Farbstoff vorkommt, welcher in dem Kern des Holzes farblos ist und nur dadurch, dafs er aus der Luft Sauerstoff absorbirt, in den Zustand des gelben Pigmentes oder Quercitreïns übergeht. Das braune Pigment des Holzes ist ein Gemenge von Quercitreïn und Gerbstoff, oder vielmehr quercitreïnsaurem Kalk, durch veränderten Gerbstoff braun gefärbt. Das Quercitrin und das Quercitreïn sind zum grofsen Theil flüchtig. Stickstoffhaltig sind sie nicht.

Die Analyse, welche P. von dem quercitrinsauren Bleioxyd machte, führte zu der Formel:

$$2\ C_{32}\ H_{15}\ O_{14} + PbO.$$

Das quercitreïnsaure Bleioxyd hat nach P. die Zusammensetzung:

$$C_{32}\ H_{15}\ O_{18},\ PbO.$$

Das Quercitreïn bildet sich also aus dem Quercitrin durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff.

Der Körper, welchen P. als Quercitreïn bezeichnet, ist offenbar dieselbe Substanz, welche Bolley unter dem Namen Quercitronsäure beschreibt. Die Formel von P. enthält nur $^1/_2$ Aeq. Wasserstoff weniger als die von Bolley, dagegen hat er offenbar eine andere Bleiverbindung unter den Händen gehabt. Auch Bolley erhielt einen variirenden Bleigehalt, jedoch nicht weniger als 33 pC., während der Formel

$$C_{32}\ H_{15}\ O_{18} + PbO$$

ein Bleigehalt von 23,94 pC. Bleioxyd entspricht.

Luteolin.

Mit diesem Namen bezeichnet Chevreul den gelben Farbstoff, welchen er durch Sublimation aus dem Wau erhielt.

Wenn man bei einer Wauabkochung dasselbe Verfahren wie bei den übrigen Farbsubstanzen anwendet, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine Menge gelblich-weifser Flitter absetzt. — Wenn man dieselbe Flüssigkeit mit einigen Tropfen syrupdicker Chromsäure oder ein wenig doppelt-chromsaurem Kali kochen läfst, so erhält man beim Erkalten schön goldgelbe breite Flitter, welche dem Jodblei ganz ähnlich sind. Dieselben Flitter erhält man *auch ohne* Anwendung oxydirender Körper, blofs durch den etwas verlängerten Einflufs der Luft. P. nennt dieses gelbe Pigment *Luteoleïn*.

Eigenschaften des Luteolins. Es erscheint in weifsen Flittern, ist in Wasser löslich, jedoch viel mehr in warmem als in kaltem, auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Sein Geschmack ist süfslich mit leicht bitterem Nachgeschmack. Es ist flüchtig und sublimirt in goldgelben Nadeln, untermischt mit anderen weniger gefärbten. Es reagirt auf das Lackmuspapier merklich sauer.

Schwefelsäure färbt es lichtgelb und löst es auf. Salpetersäure giebt ihm schnell eine dunkelgelbe Färbung, und es findet, wenn man es erhitzt, ein Entweichen von röthlichen Dämpfen Statt. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt es blafs grünlichgelb; setzt man jedoch den Niederschlag der Luft aus, so dunkelt er immer mehr und wird olivenbraun. Essigsaures Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag, welcher durch längeres Aussetzen an die Luft goldgelb wird.

Kali, Natron und Ammoniak färben die Luteolinlösung schön dunkelgelb, und nach Verlauf von vier und zwanzig Stunden hat die Flüssigkeit den ganzen Farbstoff abgesetzt.

Morin.

Das Gelbholz oder der Färbermaulbeerbaum (*Morus tinctoria L., Broussonetia tinctoria Kunnt,*) ist von Georges, besonders aber von Chevreul untersucht worden. Der letztere Chemiker erklärt, dafs das Gelbholz zwei Farbstoffe enthalte, welche er als weifses und gelbes Morin unterscheidet. P. überzeugte sich, dafs, wie bei den andern Farbstoffen das gelbe Morin eine Modification des weifsen ist. Er erhielt, indem er die mehrfach erwähnten Wege einschlug, das Morin in blafs gelblich-weifsen Krystallen.

Eigenschaften. Diese Krystalle erscheinen blätterig und haben einen süfslichen und bitteren Geschmack.

Das Morin ist löslich in Wasser; diese Lösung absorbirt jedoch beim Einflusse der Luft Sauerstoff, nimmt eine gelbe Farbe an und verwandelt sich in gelbes Morin, welches P. *Morein* nennt.

Diese Thatsache zeigte sich unter einer über Quecksilber gestellten und reines Sauerstoffgas enthaltenden Glocke; das Gas war in beträchtlicher Menge absorbirt worden und die Lösung nahm eine goldgelbe Färbung an.

Die Mineralsäuren lösen das Morin auf und färben es dabei gelb.

Schwefelsaures Eisenoxyd färbt es, wie schon Chevreul beobachtet hat, granatroth. Essigsaures Bleioxyd fällt es weifs. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt das Morin zum Theil in kleinen blafsgelben Nadeln. Durch die Einwirkung der Alkalien unter dem Einflusse der Luft erhält es eine schön dunkelgelbe, in's Orange spielende Färbung. Kocht man das Morin in Wasser, so absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in gelbes *Moreïn*, welches sich beim Erkalten absetzt. Durch Oxydation des Morins mittelst ein wenig Chromsäure oder doppelt-chromsaurem Kali erhält man schneller dasselbe Resultat. Auf beiden Wegen erhält man Moreïn und Chromoxyd.

Eigenschaften des Moreïns. Das Moreïn krystallisirt in schönen gelben Flittern, welche einige Aehnlichkeit mit dem Luteoleïn haben. Diese Flitter sind flüchtig. Es reagirt auf Lackmus merklich sauer, ist in kaltem Wasser wenig löslich, löslicher in kochendem Wasser und sehr löslich in Alkohol und Aether. Die Säuren lösen es auf, indem sie es dunkelgelb färben. Salpetersäure färbt es unter Entwickelung röthlicher Dämpfe rothbraun. Die Alkalien färben es orange. Essigsaures Bleioxyd fällt es goldgelb; schwefelsaures Eisenoxyd dunkelgrün.

Das Moreïn ist in Krystallen oder gelöst nicht sehr beständig. Es absorbirt nach längerer Zeit eine neue Menge Sauerstoff und wird alsdann braunroth. Man kann diese Sauerstoffabsorption beobachten, wenn man die Lösung über Quecksilber mit Sauerstoff zusammenbringt.

Bixin.

Der Orlean ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. John, Boussingault und Chevreul haben sich damit beschäftigt. Nach den Versuchen von Chevreul existiren im Orlean zwei verschiedene Pigmente, ein gelbes, in Wasser löslich und ein rothes, welches sich in Wasser nur wenig löst.

P. hat mit dem Orlean folgende Versuche angestellt:

Der innere gelbzinnoberrothe Theil eines ausgezeichneten Stückes käuflichen Orleans wurde mit einer sehr schwachen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Die rothbraune Lösung wurde mit Bleioxydhydrat gefällt, welches den ganzen Farbstoff abschied. Schwefelwasserstoff zersetzte den Lack, und die filtrirte und rasch abgedampfte Flüssigkeit gab kleine weifse nadelförmige Krystalle, welche sich an den Wänden des Gefäfses anlegten. Dieser krystallinischen Substanz gab P. den Namen *Bixin*, von *Bixa orellana*.

Eigenschaften. Das Bixin erscheint sehr schwach gelblich-weifs und hat einen ziemlich unangenehmen bitteren Geschmack Es färbt sich beim Einflusse der Luft nur sehr wenig; nach längerer Zeit erlangt es eine gelbe Färbung, ohne Beimengung von Zinnoberroth. Unter dem Wasser bewahrt es seine weifse Farbe.

Es ist flüchtig.

Es ist löslich in Wasser, viel mehr aber in Alkohol und Aether.

Schwefelsäure färbt es gelb und löst es auf, ohne ihm jene blaue Färbung zu ertheilen, welche der käufliche Orlean durch sie erhält. Salpetersäure färbt es merklich gelb.

Chromsäure und doppelt-chromsaures Kali wirken nur langsam darauf ein; unter dem Einflusse dieser beiden Reagentien färbt es sich orangegelb und krystallisirt auch mit dieser Färbung.

Die schöne dunkelrothe Farbe des Orleans mufs der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Ammoniaks auf das Bixin zugeschrieben werden, welche es in eine neue Substanz, die P. *Bixeïn* nennt, umwandeln.

Es war ihm unmöglich, das Bixeïn krystallisirt zu erhalten; es blieb stets ein dunkel-rothbraunes Pulver und färbt sich in diesem Zustande unter Einwirkung von Schwefelsäure blau. Diese Substanz besitzt die Eigenschaften der schwachen Säuren;

sie verbindet sich mit den Alkalien und dem Bleioxyd. Sie besitzt übrigens die chemischen Eigenschaften des Orleans.

Rhamnin.

Die Beeren der verschiedenen Rhamnusarten erhalten nach Chevreul ein gelbes Pigment, ein rothes Pigment und einen wegen seiner grofsen Bitterkeit merkwürdigen, in Wasser und Alkohol löslichen Stoff.

Indem P. persische Gelbbeeren nach seiner Methode behandelte, stellte er das Rhamnin dar.

Die Säuren färben das Rhamnin gelb, die Alkalien geben ihm sogleich eine dunkelbraune Färbung; Barytwasser und Kalkwasser haben dieselbe Wirkung.

Das Rhamnin färbt sich unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie Salpetersäure, Chromsäure, doppelt-chromsauren Kali's, Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und reinen Sauerstoffs, dunkelgelb und verwandelt sich in ein neues Pigment, welches P. *Rhamneïn* nennt.

Das Rhamneïn, welches man durch die Einwirkung der Luft auf eine Rhamninlösung erhalten kann, krystallisirt sehr schwierig und zeigt sich in Gestalt eines dunkelgelben Pulvers, welches, unter dem Mikroskope gesehen, aus lauter Krystallen gebildet erscheint. Dieser Stoff verhält sich zum Lackmus und zu den Basen wie eine wirkliche Säure. Er bildet *mit dem* Bleioxyd, dem Kalk, der Thonerde etc. unter bestimmten Verhältnissen rhamneïnsaure, orangegelb gefärbte Salze.

Das Rhamneïn ist wenig beständig, wenn es frei ist. Dem Einflusse der Luft oder des reinen Sauerstoffes ausgesetzt, absorbirt es nach längerer Zeit von diesem Elemente und färbt sich roth und braun. Dieser Eigenschaft verdanken die rothen und braunen Stoffe, welche immer in den Abkochungen der persischen Gelbbeeren oder Avignonkörnern vorhanden sind, ihren Ursprung.

Fustin.

Auch das färbende Princip des Fisettholzes hat P. im reinen Zustande dargestellt, indem er durch Thierleim den Gerbstoff aus der Abkochung entfernte, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit Aether auszog, den Aether verdunstete, Wasser zusetzte, mit Bleioxydhydrat fällte und den Lack durch Schwefelwasserstoff zerlegte. P. nannte den auf diesem Wege dargestellten krystallinischen Farbstoff *Fustin.*

Eigenschaften. Der Geschmack des Fustins ist leicht bitter. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen färben sich, dem Einflusse der Luft ausgesetzt, an den Rändern der Gefäfse sehr rasch. Schwefelsäure löst es auf und färbt es dabei lichtgelb. Salpetersäure färbt es schneller, besonders mit Beihülfe von gelinder Wärme. Schwefelsaures Eisenoxyd färbt es dunkel olivengrün. Essigsaures Bleioxyd fällt es weifs, der Niederschlag vergelbt jedoch nach und nach. Kali, Natron, Ammoniak geben ihm augenblicklich eine schöne rothe Farbe. Im Allgemeinen besitzt das Fustin das gröfste Bestreben, Sauerstoff zu absorbiren, um in den Zustand von *Fusteïn* überzugehen. Es zeigt endlich viel Aehnlichkeit mit dem Rhamnin.

Ueber das *Chlorophyll* hat P. bis jetzt nur sehr wenige Versuche angestellt.

Aus seinen Untersuchungen zieht P. die nachstehenden Folgerungen :

1) Die Farbstoffe sind in den jungen Pflanzen und im Innern des organischen Gewebes, welches nicht dem Einflusse der Luft ausgesetzt ist, farblos.

2) Der Sauerstoff ist es, welcher, indem er sich mit diesen Stoffen verbindet, ihre Färbung hervorbringt.

3) Die verschiedenen Farbstoffe, welche man aus den Geweben einer und derselben Pflanze gewinnt, stammen alle von einem einzigen, ursprünglich farblosen Stoffe her, welcher, indem er mehr oder weniger Sauerstoff absorbirte, die verschiedenen

Modificationen herbeiführt, welche man durch besondere Namen unterschieden hat.

4) Man kann die Farbstoffe der Pflanzen wieder farblos machen, wenn man sie mit Körpern zusammenbringt, welche ihnen den Sauerstoff wieder entziehen, und man kann ihnen ihre Farbe wieder geben, wenn man sie der Einwirkung sauerstoffhaltiger Körper aussetzt.

5) Gewisse Pigmente verlangen jedoch zur Entwickelung ihrer Farbe die gleichzeitige Einwirkung der Luft oder des Sauerstoffes und der Basen. Im Allgemeinen verursachen besonders die starken Basen, Kali, Natron, Ammoniak, in Gegenwart der Luft die Färbung.

6) Die Analyse zeigt, dafs die farblosen Materien weniger sauerstoffhaltig sind, als die daraus entstehenden gefärbten Stoffe.

7) Die Farbstoffe besitzen, gleichviel ob farblos oder gefärbt, offenbar saure Eigenschaften, besonders aber in letzterem Falle. Sie röthen Lackmus mehr oder weniger und neutralisiren die Basen.

8) Die Lacke sind wirkliche Salze in bestimmten Proportionen.

9) Diese salzartigen Verbindungen vereinigen sich nur dann fest mit den Stoffen, wenn sie auf dem Faden des Gewebes selbst hervorgebracht wurden; wo nicht, so ist der Stoff nur mit der Farbe belegt oder überzogen, und einfaches *Waschen* nimmt sie davon weg.

10) Die Sättigungscapacität der sauren Farbstoffe vermehrt sich mit der Menge Sauerstoff, welche sie enthalten; sie wächst mit der Zahl der Sauerstoffatome.

11) Die Chromsäure und das doppelt-chromsaure Kali reagiren auf die Farbstoffe durch ihren Sauerstoff. Das Chromoxyd, welches sich in diesem Falle bildet, verbindet sich mit dem veränderten oder oxydirten Farbstoff und bildet einen Lack, welcher mit dem Gewebe vereinigt bleibt.

12) Die Schwefelwasserstoffsäure entfärbt die Farbstoffe, indem sie dieselben desoxydirt und sie so in ihren ursprünglichen Zustand zurückführt, weil dabei immer Absatz von Schwefel und Wasserbildung Statt findet.

Vorkommen des Cumarins im Waldmeister (Asperula odorata).

Die Aehnlichkeit des Geruchs dieser Pflanze aus der Familie der Rubiaceen, welcher besonders nach dem Trocknen scharf hervortritt, mit dem der Tonkabohne, veranlafsten Kofsmann *), den riechenden Stoff derselben näher zu untersuchen.

K. erschöpfte eine Quantität der trocknen Pflanze mit Alkohol von 34°, destillirte den Alkohol im Wasserbade ab und behandelte den syrupartigen Rückstand so lange mit siedendem Aether, bis derselbe allen Geruch weggenommen hatte.

Die ätherische Flüssigkeit wurde abgedampft, der angenehm riechende Rückstand mit Wasser gekocht und alsdann filtrirt; die abgedampfte wässrige Flüssigkeit hinterliefs eine warzenförmige Masse, welche angenehm, der Tonkabohne vollkommen ähnlich roch und einen pikanten Geschmack besafs. Das auf dem Filter zurückgebliebene grüne Harz zeigte nach vierzehn Tagen glimmerartig glänzende Krystalle, die den Geruch der Tonkabohne und einen pikanten Geschmack hatten und welche K. von dem Chlorophyll, in dem sie eingeschlossen waren, nicht zu trennen vermochte.

Das alkoholische Extract, von welchem K. mittelst Aether den wohlriechenden Stoff getrennt hatte, ist in Wasser und Al-

*) Journ. de pharm. et de chim. 3 sér. T. V. p. 393.

kohol löslich und sehr bitter; seine wässerige Lösung färbt das schwefelsaure Eisenoxyd grün, fällt eine Eiweifslösung, trübt eine Gallertlösung, was das Vorhandenseyn derjenigen Art Gerbsäure anzeigt, welche die Eisensalze grün färbt.

Bei einem zweiten Versuche wurde der zerschnittene Waldmeister mehrere Wochen mit wässerigem Aether macerirt. Dem nach dem Verdampfen des Aethers gebliebenen syrupartigen Rückstand entzog Alkohol fast allen riechenden Stoff. Als die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand acht bis zehnmal mit Wasser ausgekocht wurde, nahm dasselbe einen riechenden Stoff auf, welcher sich beim langsamen Abdampfen in Gestalt krystallinischer, von Extractivstoff umgebener Warzen absetzte. Diese Warzen hatten genau den Geruch des Cumarins und seinen pikanten Geschmack. Der grüne, durch Wasser nicht angegriffene Rückstand setzte ebenfalls weifse Krystalle ab, welche sich an der Oberfläche absonderten und genau den Geruch und pikanten scharfen Geschmack der Tonkabohne oder des Cumarins hatten. K. unterwarf diese wohlriechende, grüne, Zeichen von Krystallisation gebende Masse der Sublimation; es entwichen zuerst Wasserdämpfe, alsdann folgten weifse Dämpfe, welche sich zu Tropfen condensirten, die zu krystallinischen, aus langgezogenen, durch einander geflochtenen, prismatischen Nadeln zusammengesetzten Bündeln gestanden. Der Geruch nach Cumarin war bei denselben mit einem empyreumatischen Geruche gemengt und der Geschmack pikant und scharf. Die Krystalle schmolzen bei 40° C. zu Tropfen, welche beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrten. Auf einem Filter gesammelt, trennte sich dieses Stearopten theilweise von dem empyreumatischen Oele, mit welchem es verunreinigt war, und der Geruch der Tonkabohne wurde alsdann deutlicher.

Aus diesen Untersuchungen schliefst K., dafs der Waldmeister seinen angenehmen, der Tonkabohne so ähnlichen Geruch, dem Stearopten dieser Bohne, dem Cumarin verdanke. Eine

Analyse des aus dem Waldmeister dargestellten Cumarins wurde indessen nicht gemacht, auch hat K. nicht versucht, sein Cumarin in Salicylsäure umzuwandeln, deren charakteristische Reaction in dieser Beziehung einen sicheren Anhaltspunkt gewährt hätte.

Ein flüchtiges Oel konnte K. aus dem Waldmeister nicht erhalten.

Ueber das Hellenin.

Ch. Gerhardt*) hat seine Untersuchungen über das krystallisirbare Princip der Allantwurzel (*Inula Hellenium*)**) wieder aufgenommen.

Er hat sechs neue Verbrennungen des Hellenins gemacht, welche nach dem Dumas'schen Kohlenstoffatom berechnet, statt zu der früher gegebenen (C_{15} H_{10} O_2) nunmehr zu der Formel

$$C_{42}\ H_{28}\ O_6$$

führten.

Das Product, welches G. durch Einwirkung des Chlors auf im Wasserbade erhitztes Hellenin erhielt, hat nach seiner jetzigen Ansicht die Formel:

$$C_{42}\ H_{28}\ O_6\ Cl_4$$

Wenn Hellenin über wasserfreie Phosphorsäure destillirt wird, so geht unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ein flüssiger Kohlenwasserstoff über, welchen G. *Hellenen* genannt hat Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes ist

$$C_{38}\ H_{26}.$$

---

*) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. XII p. 188.

**) Diese Annal. Bd. XXXIV S. 192.

Folgende Gleichung veranschaulicht seine Bildung:

$$\underbrace{C_{42}\ H_{28}\ O_6}_{\text{Hellenin}} = \underbrace{C_{38}\ H_{26}}_{\text{Hellenen}} + 2\ HO + 4\ CO$$

Das Hellenen löst sich in erwärmter rauchender Schwefelsäure. Durch Sättigung der mit Wasser verdünnten Lösung mittelst kohlensaurem Baryt erhält man hellenenschwefelsauren Baryt, der sehr bitter und aufserordentlich löslich ist, und sich nicht in regelmäfsiger Form erhalten läfst.

Die Formel dieses Salzes ist nach einer Baryt- und Wasserstoffbestimmung:

$$C_{38}\ H_{25}\ S_2\ O_5 + BaO.$$

Terpentinölhydrat.

Blanchet und Sell *) haben diese Substanz zuerst analysirt und nach der Formel

$$C_{10}\ H_8 + 2\ HO$$

zusammengesetzt gefunden.

Dumas und Peligot **) erwähnen später eines krystallisirten Terpentinölhydrats, dessen Zusammensetzung der Formel

$$C_{10}\ H_8 + 3\ HO$$

entspricht.

Sie erhielten dasselbe Resultat mit Krystallen *aus Basilicum-* und Cardamomöl.

Vor einigen Jahren hat Wiggers ***) eine Methode angegeben, nach welcher man das Terpentinölhydrat willkührlich erzeugen kann, die Zusammensetzung des von ihm erhaltenen Productes jedoch nicht näher angegeben.

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. V S. 267.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 2 sér. T. LVII p. 334.

***) Annal der Chem. und Pharm. Bd. XXXIII S. 358.

Stenhouse *) behandelte das Lorbeeröl nach der von Wiggers angegebenen Weise. Die erhaltenen Krystalle besafsen die von Blanchet und Sell angegebene Zusammensetzung.

Kürzlich hat Rammelsberg**) aus einem länger aufbewahrten Gemische von Terpentinöl, Salzsäure, Spirit. Cochlear. und Spirit. Serpylli, Krystalle, erhalten, welche der von Dumas und Peligot gefundenen Formel

$C_{10}\ H_8 + 3\ HO$ entsprechen.

Die Krystalle sind rhombische Prismen, zuweilen mit einer Abstumpfung der scharfen Seitenkanten; in der Endigung eine vierflächige Zuspitzung, einem Rhombenoctaëder angehörend, dessen schärfere Endkanten zuweilen durch ein auf die scharfen Seitenkanten des Prismas aufgesetztes Flächenpaar abgestumpft sind. Sie gehören mithin zum ein- und einaxigen (zwei- und zweigliedrigen) Systeme. (Das Original enthält die Details der Messung, sowie eine Zeichnung).

Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl;

von *S. M. Rabourdin****).

Bromeis †) erhielt durch Einwirkung der Salpetersäure aufser einem stickstoffhaltigen Harze eine eigenthümliche Säure, die Terpentinsäure, welche in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen krystallisirt, nur schwierig schmilzt und sich bei höhe-

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. L. S. 155.

**) Pogg. Ann. Bd. LXIII S. 570.

***) Journ. de Pharm. 3 sér. T. VI p. 185.

†) Diese Ann. Bd. XXVII S. 297.

rer Temperatur, ohne zu sublimiren, zerlegt. Für das Silbersalz dieser Säure fand Bromeis die Formel:

$$C_{14}\ H_9\ O_7 + AgO.$$

Das stickstoffhaltige Harz ist von Gerhardt untersucht worden. Derselbe fand, dafs es sich durch Ammoniak in zwei Substanzen trennen liefs, und dafs die in Ammoniak lösliche als eine Verbindung zu betrachten sey eines eigenthümlichen Harzes mit Untersalpetersäure.

Bei der Einwirkung von gewöhnlicher mit einem Volum Wasser verdünnter Salpetersäure auf Terpentinöl (500 Grm. Salpetersäure und 200 Grm. Terpentinöl) stellt sich nach Rabourdin bei 86 bis 90° eine sehr lebhafte Reaction ein. Man erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis sich das Anfangs gebildete Harz wieder gelöst, und vermischt alsdann die Flüssigkeit mit Wasser. Es schlägt sich ein safrangelbes Harz nieder, nach dessen Entfernung man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft. Aus der braunen Flüssigkeit schiefst eine reichliche, lamellenförmige Krystallisation an. (War die Flüssigkeit hellgelb *gefärbt*, so erhält man nur Oxalsäure).

Werden die erwähnten Krystalle durch wiederholte Krystallisationen gereinigt, so stellen sie schiefe rhombische Prismen oder schiefe Octaeder dar.

Nach der Analyse von Rabourdin sind diese Krystalle nichts anderes als vierfach oxalsaures Ammoniak

$$4C_2O_3 + NH_3 + 4\ HO + 4\ aq.$$

Dieselbe interessante Ammoniakbildung hat Rabourdin bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Wachholderbeerenöl beobachtet.

Erhitzt man ein Gemenge von Terpentinöl mit concentrirter Salpetersäure, so beginnt die Reaction bei 60°. Man darf das Terpentinöl nur allmälig und in kleinen Quantitäten zusetzen, weil im entgegengesetzten Falle eine wahre Detonation erfolgen würde. Man erhält die Mischung im Sieden, bis sich das Anfangs

gebildete Harz wieder aufgelöst hat. Man versetzt alsdann mit Wasser und verdampft nach Fällung eines safrangelben Harzes auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. Beim Abkühlen erhält man eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure. Diese Krystalle werden entfernt, und die Mutterlauge von Neuem mit Wasser vermischt, wodurch noch eine kleine Menge Harz ausgefällt wird. Die zur Syrupconsistenz abgedampfte Flüssigkeit liefert körnige Krystalle, welche mit wenig destillirtem Wasser gewaschen und durch mehrfache Krystallisation gereinigt werden. Diese Krystalle sind eine Säure, welche Rabourdin *Terebilsäure (acide térébilique)* zu nennen vorschlägt.

Man erhält sie auf dieselbe Weise, wenn man die Mutterlauge, aus welcher sich das oben erwähnte vierfachoxalsaure Ammoniak abgesetzt hat, weiter mit Salpetersäure behandelt.

Die Terebilsäure Rabourdin's besitzt dieselbe Zusammensetzung, welche Bromeis für die Terpentinsäure gegeben hat. Auch das Silbersalz hat dieselbe Zusammensetzung, Nichtsdestoweniger glaubt R., dafs seine Säure von der Terpentinsäure verschieden ist. Seine Ansicht stützt sich auf eine Verschiedenheit der Krystallform, so wie auf einige Abweichungen, welche beide Säuren bei der Einwirkung der Wärme darbieten. Erwägt man aber, dafs weder Bromeis noch Rabourdin Winkel gemessen haben, und dafs Bromeis sich nicht genauer mit der Untersuchung der durch die Wärme entstehenden Producte beschäftigt hat, so scheint die Behauptung, dafs beide Säuren verschieden von einander, in hohem Grade gewagt. Wir wollen im Folgenden den Namen Terpentinsäure bis auf Weiteres beibehalten.

Terpentinsäure.

Sie löst sich nur wenig in kaltem Wasser, viel leichter in siedendem, aus welchem sie beim Erkalten in kleinen blumenkohlartigen Krystallen anschiefst. Alkohol und Aether lösen sie

mit grofser Leichtigkeit. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man kleine farblose, durchsichtige Krystalle, deren Form ein grades Prisma mit rectangulärer Basis. Die gröfseren Krystalle stellen sich gewöhnlich als keilförmige Octaëder dar.

Der Geschmack der Säure ist rein sauer, ohne Nachgeschmack.

Salpetersäure verändert sie selbst in der Siedhitze nicht. Durch Schwefelsäure wird sie verkohlt.

Sie schmilzt bei 200° ohne an Gewicht zu verlieren. Bei hoher Temperatur beginnt sie zu sieden und zersetzt sich in Kohlensäure und eine farblose Pyrogensäure, welche überdestillirt.

Die Analyse der Säure führte Rabourdin zu der Formel:

$$C_{14}\ H_9\ O_7 + HO.$$

Terpentinsaures Silberoxyd. Man erhält es durch Vermischen einer neutralen salpetersauren Silberlösung mit einem terpentinsauren Alkali. Der erhaltene Niederschlag wird gewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schiefst das Silbersalz in vierseitigen Prismen von starkem Glanze an.

Formel : $C_{14}\ H_9\ O_7,\ AgO.$

Terpentinsaures Bleioxyd. Es entsteht, wenn eine wässrige Lösung der Terpentinsäure mit Bleiglätte gesättigt wird. Man mufs indessen Sorge tragen, dafs die Flüssigkeit eine *schwach* saure Reaction behält. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit zur Syrupconsistenz erhält man kleine weifse blumenkohlartige Krystalle.

Formel : $C_{14}\ H_9\ O_7,\ PbO.$

Pyroterpentinsäure.

Beim Erhitzen in einer Retorte zerfällt die Terpentinsäure in Kohlensäure und eine ölartige Pyrogensäure. Da gewöhnlich ein wenig Terpentinsäure mit übergerissen wird, so mufs man

sie einer zweiten Destillation unterwerfen. Die reine Pyroterpentinsäure stellt eine farblose ölartige Flüssigkeit dar, von stark lichtbrechender Kraft. Ihr Geruch erinnert etwas an Buttersäure, ihr Geschmack ist ätherisch, beifsend; sie bewirkt einen weifsen Fleck auf der Zunge und ein eigenthümliches unangenehmes Prickeln auf der Haut. Bei — 20° wird die Pyroterpentinsäure noch nicht fest. Ihr Siedpunkt liegt über 200°. Spec. Gew. 1,01. Beim Erwärmen dehnt sich die Pyroterpentinsäure beträchtlich aus. An der Luft verändert sie sich nicht. Sie löst sich in Alkohol und Aether.

Die Analyse führte Rabourdin zu der Formel :

$$C_{12}\ H_9\ O_3 + HO.$$

Die Bildung der Pyroterpentinsäure erklärt sich nach der folgenden Gleichung :

$$\underbrace{C_{14}\ H_9\ O_7;\ HO}_{\text{Terpentinsäure.}} = 2\ CO_2 + \underbrace{C_{12}\ H_9\ O_3,\ HO}_{\text{Pyroterpentinsäure.}}$$

Die pyroterpentinsauren Salze können nur mit grofser Schwierigkeit krystallisirt erhalten werden. Nur Blei- und Silberlösungen werden von einer Lösung pyroterpentinsaurer Alkalien gefällt.

Aetherisches Oel von pinus silvestris.

Bei der Darstellung der sogenannten Waldwolle aus den Nadeln von *pinus silvestris*, erhält man als Nebenproduct ein ätherisches Oel, indem man die Nadeln anhaltend mit Wasser kocht, und die entweichenden Wasserdämpfe condensirt, wobei sich auf der Oberfläche des von Ameisensäure schwach sauren

Wassers eine Oelschichte bildet, welche je nach dem Alter der Nadeln mehr oder weniger gelb ist. Dieses Oel ist von Hagen *) untersucht worden. Er fand, dafs es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Terpentinöl. Es unterscheidet sich aber von diesem durch seinen aromatischen Geruch und durch sein Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, welche es zwar unter Wärmeentwicklung absorbirt, durch die es jedoch nur äufserst schwierig in einen festen Camphor verwandelt wird.

Dieses Oel ist offenbar identisch mit dem von Wöhler**) aus den Nadeln von *pinus abies* erhaltenen, mit dem Terpentinöl isomeren ätherischen Oele.

Untersuchung des Sassafrasöls;

von *Saint-Èvre.* †)

Das Oel von *Laurus sassafras*, wie es im Handel vorkommt, stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von scharfem Geschmack und fenchelartigem Geruch dar. Spec. Gewicht = 1,09 bei 10°. Es beginnt bei 115° zu sieden, allein der Siedpunkt steigt rasch auf 228°, wo er einige Zeit stationair bleibt. Terpentinöl, womit es häufig verfälscht ist, läfst sich durch Destillation entfernen.

Die Analyse des bei 228° übergegangenen Oeles führte Saint-Èvre zu der Formel :

$$C_9\ H_5\ O_2.$$

---

*) Pogg. Ann. Bd. LXIII S. 374.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVII S. 237.

†) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. XII p. 107.

Durch das Studium der Einwirkung des Broms überzeugte er sich aber, dafs diese Formel die wahre Zusammensetzung des Oeles nicht ausdrücken kann, und dafs er wahrscheinlich mit einem Gemenge gearbeitet haben mufste.

Durch Abkühlen des Oeles in einem Gemenge von 12 Th. Eis, 5 Th. Kochsalz und 5 Th. salpetersaurem Ammoniak, erhielt er das Oel nach 5 oder 6 Stunden in grofsen Krystallen, welche sich an der Luft schnell verändern. Diese Krystalle wurden rasch zwischen Fliefspapier geprefst, geschmolzen und nochmals durch Abkühlung krystallisirt. Die Analyse führt zu der Formel:

$$C_{10}\ H_5\ O_2.$$

Bei der Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes wurden folgende Zahlen 5,951, 5,800 und 5,856 erhalten, welche 2 Vol. Dampf entsprechen. Nimmt man die gewöhnliche Verdichtung von 4 Vol. an, so mufs die oben angegebene Formel verdoppelt, und die Zusammensetzung des Sassafrasöles mithin durch die Formel:

$$C_{20}\ H_{10}\ O_4$$

ausgedrückt werden. Berechnetes spec. Gewicht 5,669.

Bei der Einwirkung des Broms erfolgt eine sehr lebhafte Reaction. Unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure erstarrt das Oel zu einer Krystallmasse. Die Krystalle wurden ausgeprefst und mit einer möglichst kleinen Menge Aether gewaschen, welcher überschüssiges Brom und eine weifse, fasrige, wasserstofffreie Materie, welche dem festen Chlorkohlenstoff ähnlich ist, wegnimmt. Durch Krystallisation aus siedendem Aether erhält man weifse nadelförmige Krystalle, welche jedoch noch mit der zähen Materie verunreinigt sind. Nach einer wiederholten Behandlung mit Aether in einem Deplacirapparate erhielt Saint-Èvre Krystalle, welche nach der Formel

$$C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_8 \end{matrix} \right\} O_4$$

zusammengesetzt waren.

Durch eine siedende Kalilösung werden sie in eine harzartige bromhaltige Materie verwandelt.

Die Einwirkung des Chlors auf Sassafrasöl ist nicht so einfach.

Durch die Einwirkung der trocknen schwefligen Säure *trennt* sich das Sassafrasöl in zwei Schichten von ungleicher Dichtigkeit, von denen nur die leichtere Eigenschaften und Zusammensetzung des ursprünglichen Oeles darbietet.

Ueber das Thujaöl.

von Dr. *E. Schweizer* *).

Das Thujaöl kommt in dem gemeinen Lebensbaum, *Thuja occidentalis*, vor. Es ist ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen sauerstoffhaltigen Oelen; ein Kohlenwasserstoff existirt nicht in demselben.

Frisch bereitet, ist das Thujaöl vollkommen farblos, *nimmt* aber bald eine gelbliche Farbe an. Es ertheilt der Thuja den eigenthümlichen Geruch und besitzt einen scharfen Geschmack. Es ist leichter als Wasser, in demselben nur wenig löslich, hingegen sehr leicht löslich in Weingeist und Aether.

Das durch Chlorcalcium entwässerte Oel von zwei ver-

*) Löwig's Repert. III S. 248 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXX S. 376.

schiedenen Bereitungen, zeigte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung :

1) C 77,99	H 10,73	O 11,28	}	C = 75.
2) C 77,25	H 11,11	O 11,64	}	

Bei der Destillation des Thujaöles beginnt das Sieden bei 190°, zwischen 193° und 197° geht am meisten über, das Thermometer steigt innerhalb dieser Temperaturgrade nur langsam, das Destillat ist farblos; von 197° an steigt der Siedepunkt schneller bis zu 206°, das Uebergehende besitzt nun eine gelbliche Farbe; zuletzt bleibt ein kleiner rothgefärbter Rückstand.

Die bei verschiedenen Temperaturen eingesammelten Portionen zeigten folgende Zusammensetzung :

1) (bis 193°)	C 71,00	H 10,61	O 18,39
2) (v. 193° — 197°)	C 70,55	H 10,76	O 18,69
3) (v. 197° — 206°)	C 76,13	H 10,67	O 13,20.

Kalihydrat färbt das Thujaöl augenblicklich schwarzbraun. Bei der Destillation des Gemenges geht ein Theil des Oeles unverändert über, ein anderer verändert sich durch das Kali in eine harzige Masse. Wenn das Uebergegangene auch mehrmals von Neuem über frisches Kalihydrat destillirt wird, so hat das Destillat dennoch immer die Eigenschaften des Thujaöles; seine Menge vermindert sich aber fortwährend.

Thujaöl, das auf diese Weise fünfmal über Kalihydrat destillirt wurde, zeigte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung :

C 78,87 H 10,98 O 10,15.

Wird der schwarzbraune Rückstand der Retorte mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein harziger Klumpen aus, der in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, sich hingegen in reinem Wasser leicht löst. Er ist eine Verbindung von Kali mit einem sauren Harze, welches, in reinem Zustande dargestellt, leicht schmilzt, eine rothbraune Farbe besitzt, in Weingeist löslich ist und aus zwei Theilen besteht, von welchen der eine durch eine wein-

geistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ohne Zusatz von Ammoniak, der andere nur bei Zusatz von letzterem fällbar ist.

Die von der Harzverbindung getrennte alkalische Lösung wird beim Sättigen des Alkalis mit einer Säure milchig und es scheidet sich eine kleine Menge eines Oeles aus, welches sich durch seine Eigenschaften als Carvacrol zu erkennen giebt.

Jod wird von Thujaöl in ziemlich bedeutender Menge aufgelöst. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefäfse findet eine sehr lebhafte Reaction statt, die Flüssigkeit siedet bei Entfernung des Feuers fort, es entwickelt sich nur wenig Jodwasserstoffsäure und es destillirt ein Oel über, dessen Geruch schon anders ist als der des angewandten Oeles. Hört die Reaction auf und erhitzt man nun weiter, so geht ein dickes dunkel gefärbtes Oel über, zuletzt erscheinen Joddämpfe und es bleibt eine schwarze Masse zurück.

Wird das leicht flüchtige Product der Destillation wiederholt über Jod und dann zur Reinigung über gebrannten Kalk und zuletzt über Kalium destillirt, so erhält man einen *Kohlenwasserstoff*, das *Tujon*.

Dasselbe ist farblos und besitzt einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch und scharfen Geschmack. Es ist leichter als Wasser und siedet zwischen 165 — 175°. Die Zusammensetzung des Tujons konnte aus Mangel an hinreichender Substanz zur vollständigen Reinigung nicht genau ausgemittelt werden.

Wenn man das dickflüssige Oel mit einer Lösung von Kali behandelt, so löst sich der gröfsere Theil darin, der kleinere wird abgeschieden.

Dieser wird zur Entfernung des noch vorhandenen Jods mehrmals über gebrannten Kalk destillirt. Man erhält dann ein eigenthümliches Oel von dickflüssiger Consistenz, gelblicher Farbe, schwachem Geruch und mildem Geschmack. Leichter als Wasser. Brennt mit stark rufsender Flamme. — Es entsteht

immer nur in geringer Menge, die Zusammensetzung konnte daher ebenfalls nicht genau bestimmt werden. Einer Analyse zufolge scheint es ebenfalls ein *Kohlenwasserstoff* zu seyn, der viele Aehnlichkeit mit dem von Claus durch Einwirkung von Jod auf Camphor erhaltenen Colophen hat.

Sättigt man die alkalische Lösung mit einer Säure, so scheidet sich Carvacrol in nicht unbeträchtlicher Menge aus; durch mehrmalige Destillation über gebrannten Kalk erhält man dasselbe rein mit seinen eigenthümlichen Eigenschaften.

Die bei der Destillation zurückgebliebene schwarze Masse besteht aus einem dunkelrothbraunen Harze, das in Aether sehr leicht löslich, in Weingeist nur schwierig löslich ist, saure Eigenschaften zeigt und kein Jod enthält, und aus einem kohleartigen, in Weingeist und Aether unlöslichen Körper.

Das Thujaöl verhält sich also auf eine ganz analoge Weise zu Jod wie der Camphor nach den Untersuchungen von Claus; die Producte beider Reactionen entsprechen sich nicht nur hinsichtlich ihrer Bildungsweise, sondern auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften.

Bei der Destillation mit Phosphorsäure wird das Thujaöl nicht wesentlich verändert. Durch Schwefelsäure wird es sogleich verharzt.

Kalium oxydirt sich in Thujaöl ohne Entwickelung von Wasserstoff und verwandelt dasselbe in eine harzige Masse.

Identität des Esdragonöls und des Anisöls.

Gerhardt *), welcher darauf hingewiesen hat, dafs Cahours's Anisinsäure und Laurent's Draconsäure nebst ihren

*) Compt. rend. T. XIX p. 489.

Abkömmlingen identisch seyen, hat nunmehr auch die absolute Identität des Esdragon- und Anisöls dargethan. Nicht nur die Zusammensetzung beider Oele stimmt überein, beide geben auch unter allen Verhältnissen dieselben Reactionen. Das Esdragonöl liefert mit Schwefelsäure dieselbe Verbindung, welche Cahours*) aus dem Anisöl erhalten und unter dem Namen Anisoïn beschrieben hat.

Diese Substanz ist bekanntlich mit dem Anisöl *isomer.* Anisöl oder Esdragonöl liefern nach G. noch eine zweite isomere, aber flüssige Verbindung, wenn man sie mit Chlorzink destillirt. Diese Flüssigkeit besitzt die Eigenschaft, sich in Schwefelsäure aufzulösen und mit derselben eine copulirte Säure zu bilden.

Guajacharz.

In diesen Annalen **) wurde bereits eine Arbeit von Sobrero über die Destillationsproducte des Guajacharzes mitgetheilt. Sobrero stellte für die von ihm aufgefundene Pyroguajacsäure die Formel :

$$C_{15}\ H_8\ O_3 + HO,$$

für die Bleiverbindung die Formel :

$$C_{15}\ H_8\ O_3,\ HO + 2\ PbO$$

auf.

Seitdem haben Deville und Pelletier ***), welche sich schon vor Sobrero mit demselben Gegenstande beschäftigten,

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLII S. 63.

**) Bd. XLVIII S. 19.

***) Compt. rend. T. XIX p. 132.

einige Mittheilungen über die Destillationsproducte des Guajacharzes veröffentlicht.

D. und P. nennen die von Sobrero mit dem Namen Pyroguajacsäure benannte Substanz Guajacylwasserstoff (hydrure de guajacile). Sie besitzt nach ihren Analysen die Zusammensetzung :

$$C_{14}\ H_8\ O_4,$$

unterscheidet sich also nur durch 2 Aeq. Wasserstoff von der salicyligen Säure.

Eben so wie diese Wasserstoffverbindung, vereinigt sie sich mit den Basen, bildet auch krystallisirte Salze, welche sich an der Luft und Feuchtigkeit in einen schwarzen Körper umwandeln, welcher der Melansäure von Piria analog ist. Die der Salicylsäure entsprechende Säure konnten sie nicht erhalten.

Brom und Chlor geben mit diesem Körper krystallisirbare Säuren, in welchen die Hälfte des Wasserstoffes in dem ursprünglichen Oele durch Brom und Chlor, Aequivalent für Aequivalent, ersetzt ist.

Der Guajacylwasserstoff ist vollkommen farblos und unveränderlich an der Luft, wenn er rein ist; der Einwirkung von wässerigem Kali und der Luft ausgesetzt, durchläuft er alle die verschiedenen Färbungen, welche das Harz unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes annimmt. Nur hat man hier, da die Erscheinung weniger schnell Statt findet, Zeit, eine leicht rosenfarbene Färbung zu bemerken, welche jener dunkelgrünen, die Schlufsfärbung bildenden vorausgeht. Die Färbung geschieht viel rascher, wenn die Substanz unrein ist.

D. und P. schreiben die Abweichungen, welche Sobrero bei seiner Analyse erhielt, der unvollkommnen Reinheit seines Productes zu.

Aufser dem Guajacylwasserstoff bilden sich bei der Destil-

lation des Guajacharzes noch zwei Substanzen. Die eine nennen D. und P. Guajacén. Sie hat die Zusammensetzung :

$$C_{10}\ H_8\ O_2$$

(4 Vol. Dampf) und ist offenbar aus der von Thierry entdeckten Guajacsäure in ähnlicher Weise abzuleiten, wie Anisol aus Anisinsäure und Phenylhydrat aus Salicylsäure entsteht. Die Analyse einer von Thierry selbst dargestellten kleinen Probe dieser Säure lieferte in der That Zahlen, welche mit der Formel:

$$C_{12}\ H_8\ O_6$$

übereinstimmen.

Die andere Substanz krystallisirt in glänzenden Blättchen, deren saure Beschaffenheit nur wenig bemerklich ist, welche sich aber dennoch mit den kaustischen Alkalien verbindet.

Ueber das Maynasharz.

Das unter diesem Namen bekannte Harz wird aus Amerika und vorzüglich aus der Provinz Maynas eingeführt, woher sein Name.

Durch siedenden Alkohol gereinigt, stellt es kleine durchsichtige Prismen dar, deren Zusammensetzung nach Lewy *) durch die Formel :

$$C_{14}\ H_9\ O_4$$

(d. i. Benzoësäure + 3 Aeq. Wasserstoff) ausgedrückt wird.

Das Maynasharz löst sich in Alkohol, Aether und in fetten Oelen, es ist ferner in Schwefelsäure und Essigsäure löslich. Die Lösungen werden durch Wasser gefällt.

*) Ann. de chim. et de phys. 3 sér. T. X p. 374.

Das Maynasharz verbindet sich mit Basen.

Es wird von Chlor, Brom und Salpetersäure angegriffen. Die Producte dieser Einwirkung sind nicht näher untersucht.

Ueber das Icicaharz;
von *Scribe* *).

Dieses Harz stellt kleine undurchsichtige Massen von weifsgelber Farbe dar, welche mit Resten der Rinde gemengt sind. Ihr Geruch ist sehr angenehm und wird durch die Wärme oder durch's Pulverisiren noch erhöht. Sie sind zerreiblich und knirschen unter den Zähnen. Das Harz hat nur wenig Geschmack. Sein Bruch ist weifs, mit gelblichen Adern durchzogen. Es giebt an Wasser nichts ab, auch verflüchtigt sich nichts, wenn man es mit Wasser der Destillation unterwirft. Das Icicaharz löst sich unter allen Harzen am schwierigsten in Alkohol. Es bedarf zu seiner vollkommnen Lösung 55 Thl. kalten und 15 Thl. siedenden Alkohols. Es löst sich in $3\frac{1}{2}$ Thl. Terpentinöl von gewöhnlicher Temperatur.

Das Icicaharz enthält drei besondere Harze, welche sich durch ihre Zusammensetzung von einander unterscheiden, übrigens alle vollkommen neutral sind.

Diese drei Harze, welche Scribe mit den Namen Brean, Icican und Colophan bezeichnet, können durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Man löst das gepulverte Icicaharz in siedendem Alkohol, filtrirt, um suspendirte fremdartige Beimengungen zu entfernen und läfst erkalten. Was

---

*) Compt. rend. T. XIX p. 129.

beim Abkühlen krystallisirt, ist Brean, während die Mutterlauge Icican und Colophan in Auflösung enthält.

Brean. Dieser Körper hat, wenn man ihn von der anhängenden Mutterlauge befreit, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° trocknet, die Zusammensetzung :

$$C_{80}\ H_{64} + 3\ HO.$$

Icican. Wird die Mutterlauge, aus welcher sich das Brean abgesetzt hat, abgedampft, so schlägt sich nach einiger Zeit noch eine Quantität unreinen Breans nieder. Concentrirt man alsdann von Neuem, so krystallisirt das zweite Harz, welchem S. den Namen Icican gegeben hat. Das viel löslichere Colophan bleibt in Auflösung.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren und bei 120° im luftleeren Raum getrocknet, hat das Icican bei der Analyse Zahlen geliefert, welche der Formel :

$$C_{160}\ H_{137}\ O_9$$

entsprechen.

Colophan. Nachdem sich alle krystallisirbaren Bestandtheile aus der Auflösung des Icicaharzes ausgeschieden haben, *setzt* sich endlich eine kleine Menge einer amorphen gelben Substanz ab, welche über 100° schmilzt und in Alkohol viel löslicher ist als die beiden vorhergehenden. Die alkoholische Auflösung dieses Körpers röthet Lackmuspapier, aber er löst sich nicht in den Alkalien und besitzt alle Eigenschaften einer *neutralen* Verbindung. Getrocknet und geschmolzen hat das Colophan bei der Analyse Zahlen geliefert, welche sich den Formeln :

$$C_{40}\ H_{30}\ O_4 \text{ oder } C_{40}\ H_{30}\ O_5$$

nähern.

Ueber das sogenannte Kauharz (*tuggkåda*) und eine in demselben enthaltene neue organische Säure;

von *N. J. Berlin* *).

In mehreren der nördlichen Landschaften Schwedens, besonders in Herjedalen und Dalarne, wird vom Volke allgemein eine Art von Harz gekaut, welches den Namen *Tuggkåda* oder *Spänkåda* führt. Man glaubt, dafs dieses Harz die Zähne reinige und den Mund frisch halte; aber dasselbe wird nicht allein des Nutzens wegen gebraucht, sondern es ist an vielen Orten schon zu einem unentbehrlichen Bedürfnifs geworden.

Das Tuggkåda sitzt in eignen Klumpen oder Drusen an den Stämmen der Fichten, und es erfordert ein geübtes Auge, dieselben aufzufinden und von den ähnlichen zu unterscheiden, welche aus gewöhnlichem Fichtenharz bestehen. Diese Klumpen, welche im Bruche milchweifs sind, werden von einer barkähnlichen Rinde befreit und unter warmem Wasser zu Kuchen zusammengeknetet, in welcher Form das Harz aufbewahrt wird. Dasselbe ist jetzt an der Aufsenfläche bräunlich gefärbt, mit einem Stich in's Rosenrothe, innen hell gelbbraun, welche Farbe an der Luft schnell in die erstere übergeht; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, beim Kauen weich und bildsam werdend; während des Kauens bemerkt man zu gleicher Zeit einen balsamischen und einen sauren Geschmack, und nach Verlauf einiger Zeit ist das Harz schön rosenroth und ganz spröde geworden.

Bei der Destillation des Harzes mit Wasser erhält man ein Destillat, welches riecht und schmeckt wie das Harz selbst und

*) Förhandl. vid. de Skandin. Naturf. IIIge Möte; Stockholm, Juli 1842 S. 493. In Uebersetzung mitgetheilt Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 214.

in welchem Perlen von einem dickflüssigen braungelben Oele schwimmen, die denselben Geruch und Geschmack besitzen. Die Menge dieses Oeles ist in Vergleich mit der übrigbleibenden Quantität des Harzes sehr gering, und die Eigenschaften desselben sind in keiner Hinsicht denen des Terpentinöls ähnlich.

Läfst man die durch das Auskochen erhaltene Flüssigkeit mehrere Wochen stehen, so setzt sich die Säure daraus in fast rosenroth gefärbten, sternförmig gruppirten körnigen Krystallen ab; dampft man aber die Flüssigkeit ein, so erhält man einen bräunlichen Rückstand, woraus Wasser einen Theil der Säure auszieht, während das Uebrige mit dem Aeufseren eines braunen Harzes zurückbleibt. Dieselbe Umwandlung in Harz findet statt, wenn die wässerige Auflösung der krystallisirten Säure abgedunstet wird, oder wenn eine concentrirte Auflösung derselben eine Zeitlang in Berührung mit der Luft bleibt; in dem letzteren Falle wird die Auflösung grünbraun und bedeckt sich nach und nach mit einer Haut von Harz, welche später auf den Boden des Gefäfses niedersinkt und einer neuen Harzhaut Platz macht.

Statt die Flüssigkeit, welche die Krystalle und etwas Harz abgesetzt hat, einzudampfen, fällt man sie besser mit basisch essigsaurem Bleioxyd und zerlegt den in Wasser oder Alkohol suspendirten Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoffsäure; der gröfste Theil der Säure befindet sich dann in der Lösung und der übrige Theil wird mit Alkohol aus dem Schwefelblei ausgezogen; die alkoholische Auflösung liefert jedoch bei der Verdunstung eine etwas braungefärbte Säure.

Die krystallisirte Säure löst sich schwierig in kaltem, leichter in warmem Wasser auf, aber eine schon bereitete Auflösung kann bedeutend eingedampft werden, bis etwas sich abzusetzen anfängt. Eine solche Auflösung reagirt sauer und schmeckt beinahe so sauer wie Bernsteinsäure. In Alkohol löst sich die Säure weit leichter auf als in Wasser, krystallisirt aber aus die-

ser Lösung, nicht wie aus der wässerigen in körnigen, sondern in strahligen, ganz deutlichen und, wenn die Säure rein ist, farblosen Krystallen heraus, deren Form nicht erkannt werden konnte.

An der Luft erhitzt, schmilzt die Säure zuerst und verbrennt dann mit rufsiger Flamme, ganz wie ein Harz. Wird dieselbe in einer Glasröhre erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einem beinahe farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt und das Glas wie mit einer *moiré métallique* überzieht; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, mit Hinterlassung von Kohle, während ein braunes Liquidum sich verflüchtigt, welches in hohem Grade den Destillationsproducten des gewöhnlichen Harzes gleicht.

Die Säure treibt schon in der Kälte die Kohlensäure aus einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus und neutralisirt kaustisches Kali und Baryt vollkommen. Ihre Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und von Farbe gelb; es konnte keine derselben krystallisirt erhalten werden, aber das Kalisalz zeigt deutlich eine Neigung zum Krystallisiren. Die Verbindungen lösen sich in Alkohol, nicht aber in Aether.

Neutralisirt man eine farblose wässerige Auflösung der Säure mit Kali, oder löst man die krystallisirte Säure in einer Kalilösung, so erhält man eine gelbe Auflösung, aus welcher, wenn die Säure nicht vollkommen rein war, eine braune Substanz sich absetzt, aus der darüberstehenden Lösung läfst sich die Säure fast farblos mittelst Salzsäure herausfällen. Diese Eigenschaft kann mit Vortheil zur Reinigung der Säure angewandt werden.

Die Auflösung der Säure in Wasser fällt das salpetersaure Silberoxyd mit weifser Farbe, welche am Tageslichte sehr schnell in Schwarz übergeht. Von neutralem essigsaurem Bleioxyd wird sie nicht gefällt, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, und in diesem Falle löst sich der Niederschlag beim Zusatz von Wasser wieder leicht auf. Mit dem basischen Bleisalz da-

gegen bildet sich ein schwefelgelber Niederschlag, auch in der verdünntesten Auflösung und auch wenn die Lösung kochend heifs ist. Dieser Niederschlag löst sich nicht in Alkohol auf. Essigsaures Kupferoxyd bringt eine Fällung von schmutziggrüner Farbe hervor. Zum Eisenoxyd zeigt die Säure eine merkwürdige Verwandtschaft; aus einer Auflösung von Eisenchlorid fällt sie das Eisenoxyd vollkommen aus.

Das nach dem Ausziehen der Säure zurückbleibende Harz löst sich vollkommen in Alkohol von 0,84 auf, Aether hinterläfst dagegen einen kleinen Theil davon ungelöst; aus der Alkohollösung wird das Harz durch Wasser als ein weifses und rosenrothes Pulver herausgefällt. Es ist nun spröde, läfst sich nicht kauen und schmilzt zu einem braungelben Liquidum. Kaustisches Kali zertheilt es in zwei Harze, von welchen das eine, das den gröfsten Theil ausmacht, sich im Kali auflöst, des anderen Harzes Kaliverbindung aber unlöslich in überschüssigem Kali ist. Aus der Kalilösung läfst sich das erstere in Flocken herausfällen, welche leicht zusammenbacken. Eben so löst sich das erstere Harz in kaustischem Ammoniak auf, das zweite aber *nicht*; die Lösung trübt sich beim Erwärmen augenblicklich.

Piauzit.

Diesen Namen (abgeleitet von dem Fundort Piauze bei Neustadtl) giebt Haidinger*) einem eigenthümlichen Erdharze, welches folgende mineralogische Eigenschaften zeigt:

Derb. Bruch unvollkommen muschlig.

---

*) Poggend. Annal. Bd. LXII S. 275.

Fettglanz. Farbe schwärzlichbraun. Strich gelblichbraun. An den dünnsten Kanten etwas durchscheinend.

Milde, etwas Glanz auf der geschnittenen Stelle. H = 1,5. G = 1,220.

Wenn auch unter dem Messer milde, ist der Piauzit bei seiner unbedeutenden Härte von einem so geringen Zusammenhang, dafs man ihn, so wie andere Erdharze, leicht zwischen den Fingern zerreiben kann. Er ist von zahlreichen, oft ziemlich parallel hinter einander folgenden Klüften durchzogen.

Seine chemischen Eigenschaften sind nach Faller folgende:

Bei 315° C. schmilzt der Piauzit, entzündet sich und verbrennt darauf bei einer etwas höheren Temperatur mit einem eigenthümlichen aromatischen Geruch, lebhafter Flamme und starker Rufsentwicklung zu Asche.

Der Schmelzpunkt wurde in einem Leinölbade bestimmt.

Der Piauzit ist vollständig auflöslich in Aether und in Aetzkali; wasserfreier Alkohol löst ihn gleichfalls gröfstentheils auf, welches in dem wasserhaltigen nur zum Theil geschieht. Rauchende Salpetersäure verändert die Farbe des dunkelbraunen Harzes in gelblichbraun. Wasser scheidet aus der ätherischen Auflösung bei der Digestion das Harz an der Oberfläche mit gelblichbrauner Farbe aus. In einer Glasröhre erhitzt, destillirt eine gelbliche, sauer reagirende, ölige Flüssigkeit ab. Im gewöhnlichen Zustande hat der Piauzit $3\frac{1}{4}$ pC hygroskopisches Wasser. Der trockne giebt 5,96 pC. Asche.

Ueber die Holzfaser und einige ihrer Verbindungen;
von *Blondeau de Carolles.*

Die Holzfaser ist von mehreren Chemikern mit sehr verschiedenen Resultaten analysirt worden, wie sich aus folgender Zusammenstellung zeigt:

Analyse der Holzfaser.

	Gay-Lussac u. Thénard.	Prout		
Kohle	52	50	—	49,8
Wasser	48	50	—	50,2
	100	100	—	100,0.

Analysen von Payen.

	Tannenholz.		Baumwolle.		Reisstroh.		Häutchen der Conferva rivularis.
Kohle	45,09	—	44,35	—	43,4	—	42,57
Wasserstoff	6,47	—	6,14	—	6,3	—	6,52
Sauerstoff	48,44	—	49,51	—	50,3	—	50,91
	100,00	—	100,00	—	100,0	—	100,00.

Diese grofse Verschiedenheit bestimmte den Verf., die Analyse der Holzfaser wieder aufzunehmen und namentlich die gröfste Sorgfalt auf Reindarstellung derselben zu verwenden. Zu dem Ende kochte er sehr weifse Baumwolle ungefähr eine halbe Stunde lang mit stark durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, wodurch sie in eine teigartige Masse verwandelt wurde, und ersetzte alsdann die über dieser Masse stehende saure Flüssigkeit durch concentrirte Kalilauge, welche ebenfalls noch eine

*) Revue scient. Sept. 1843. Im Ausz. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 427.

Zeitlang mit dem Teiche im Sieden erhalten wurde. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei durch Aufnahme eines harzartigen Stoffes gelblich. Die Baumwolle hatte eine deutlich graue Färbung angenommen.

Hierauf liefs B. eine Behandlung mit Wasser, alsdann mit Alkohol, Aether und von Neuem mit Alkohol und kochendem Wasser folgen, und nur erst nach Beendigung aller dieser Operationen hielt er sie für zur Analyse geeignet. Bei 140° getrocknet, besafs diese Materie folgende Zusammensetzung:

Kohle	40,59
Wasserstoff	6,66
Sauerstoff	52,75
	100,00.

Diese Resultate entsprechen dem einfachen Ausdruck:

C H O.

Holzschwefelsaure Salze.

Wenn man in einem Mörser reine Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure zerreibt, so erhält man eine gummiartige Masse, welche nach und nach aus einer lichtgelben in eine dunkelviolette Färbung übergeht, während sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt.

Sobald die Masse fast vollkommen flüssig geworden ist, das heifst, sobald sie nicht mehr durch ihr Anhaften die Bewegung des Pistills im Innern des Mörsers erschwert, giefst man die Verbindung, welche sich gebildet hat, in eine ziemlich *bedeutende* Menge Wasser, damit sich während der Lösung die Temperatur nicht zu sehr erhöht; man erhält so eine gelbgefärbte Flüssigkeit, in welcher man einige Fragmente der organischen Substanz schwimmen sieht, welche die Säure nicht vollkommen angegriffen hatte. Durch die Sättigung dieser Lösung, zum Beispiel

mit kohlensaurem Bleioxyd, scheidet man die überschüssige Schwefelsäure ab und bildet eine besondere Art der zuerst von Braconnot aufgefundenen Salze, welche eine eigenthümliche Säure enthalten, deren Zusammensetzung er nicht bestimmte, die er aber *acide végéto-sulfurique* nannte.

Holzschwefelsaures Bleioxyd. Dieses Salz krystallisirt federartig. Wenn man die syrupartige Flüssigkeit, welche das organische Salz enthält, Behufs der vollkommenen Austrocknung unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, so bemerkt man nach Verlauf einiger Zeit, dafs sich Krystalle bilden; in Folge der Austrocknung jedoch verschwindet das krystallinische Ansehen, und man sieht bald nichts mehr als eine homogene, weifse, sehr zerreiblich gewordene Masse.

Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel:

$$C_{18}\ H_{18}\ O_{18} + 2\ SO_3,\ PbO + 2\ HO.$$

Holzschwefelsaurer Baryt. Dieses Salz zeigt Eigenschaften, welche denen der vorhergehenden Verbindung analog sind; seine Darstellung erfordert jedoch besondere Vorsichtsmafsregeln, weil es sich beim Einflusse der Luft zersetzt. Sobald die Lösung der mit der Schwefelsäure verbundenen Holzfaser durch kohlensauren Baryt gesättigt worden ist, mufs man sie so schnell wie möglich filtriren und sich beeilen, die filtrirte Flüssigkeit in den luftleeren Raum zu bringen, denn ohne diese Vorsicht genügt die in der Luft enthaltene Kohlensäure, die Flüssigkeit zu trüben und kohlensauren Baryt zu bilden.

Die Zusammensetzung des holzschwefelsauren Baryts ist der des Bleisalzes vollkommen analog und wird durch die Formel:

$$C_{18}\ H_{18}\ O_{18} + 2\ SO_3,\ BaO + 2\ HO$$

ausgedrückt.

Der *holzschwefelsaure Kalk* gleicht dem Barytsalz; seine Formel ist:

$$C_{18}\ H_{18}\ O_{18} + 2\ SO_3,\ BaO + 2\ HO.$$

Holzschwefelsäure. Die holzschwefelsauren Salze sind sehr wenig beständig; das Barytsalz wird schon durch die in der Luft enthaltene Kohlensäure zerlegt.

Löst man holzschwefelsaures Bleioxyd in Wasser und läfst durch dasselbe einen Strom von Schwefelwasserstoff gehen, so fällt derselbe Schwefelblei und in der Lösung bleibt Holzschwefelsäure zurück, welche man durch Abfiltriren und Concentriren der Flüssigkeit in freiem Zustande erhalten kann.

Auf dem einen oder andern der angegebenen Wege erhalten, reinigt man diese Säure, indem man sie in Wasser löst und alsdann durch ein Gemenge von Alkohol und Aether, worin sie ganz unlöslich ist, fällt.

So dargestellt, erscheint die Holzschwefelsäure mit allen Eigenschaften einer starken Säure. Sie stumpft die Zähne stark ab und erinnert an den Geschmack noch nicht reifer Früchte; an dem herben Geschmacke jedoch, den sie im Munde läfst, bemerkt man sogleich, dafs sich eine anorganische Säure in der Verbindung befindet. Diese Säure, welche in syrupartiger Form erscheint und durchaus nicht krystallisirt, zeigt jedoch in gewissen Theilen ihrer Masse kleine weifse Punkte, welche wirklich Spuren von Krystallisation sind.

Die Holzschwefelsäure ist zerfliefslich, zieht aus der Luft stark Feuchtigkeit an und zersetzt sich unter dem Einflusse der Wärme mit der gröfsten Leichtigkeit. Sowie man der Lösung salpetersauren Baryt oder basisch-essigsaures Bleioxyd zugesetzt hat, zersetzt sie sich, der Niederschlag, welchen man erhält, besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd oder Baryt, und es bleibt in der Lösung eine organische Verbindung, welche nichts Anderes als Dextrin ist zurück.

B. hat noch zwei andere Kalksalze analysirt, welche auf eine etwas abgeänderte Weise dargestellt worden waren.

Als er, statt die Mischung von Holzfaser mit Schwefelsäure,

sobald sich ein flüssiger Brei gebildet hatte sogleich mit kohlensaurem Kalke zu sättigen, die Sättigung einmal nach zwölf, das andere Mal nach 24 Stunden vornahm, erhielt er durch Eindampfen der gebildeten Salze unter dem Recipienten der Luftpumpe Verbindungen, von denen er die erste nach der Formel:

$$C_{10}\ H_{10}\ O_{10} + 2\ SO_3,\ Ca\,O + 2\ HO,$$

die zweite nach der Formel :

$$C_4\ H_4\ O_4 + 2\ SO_3,\ CaO + 2\ HO$$

zusammengesetzt fand *).

Ueber das Amylon und einige seiner Verbindungen.

Blondeau de Carolles **) hat sich mit den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke beschäftigt. Er hat vorerst die sorgfältig gereinigte Stärke nochmals der Analyse unterworfen. Seine Resultate stimmen genau mit den von Payen erhaltenen überein. Die Zusammensetzung der Stärke erscheint unter dem einfachen Ausdruck :

$$C\ H\ O,$$

welchen B. auch für die Holzfaser aufgestellt hat.

Die Darstellung der *stärkeschwefelsauren Salze* ist der Bereitung der *holzschwefelsauren* analog. Die Verbindungen beider Säuren sind sich sehr ähnlich, sowohl was die Eigenschaften, als auch was die Constitution betrifft. Ein Aequivalent Stärke-

*) Vergl. auch : Vorläufige Notiz über die Holzschwefelsäure etc., von Dr. Fehling. Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 134.

**) Revue scientif. Oct. 1843 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 439.

schwefelsäure enthält zwei Aequivalente Schwefelsäure und sättigt ein Aequivalent Basis, wie die Aetherschwefelsäure u. s. w.

Wie bei der Holzfaser, so beobachtete B. auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärke, dafs sich je nach der Dauer derselben ungleiche Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit der Schwefelsäure verbinden.

Als er die Mischung von Stärke und Schwefelsäure alsbald nach der Vereinigung mit Wasser zusammenbrachte, alsdann mit kohlensaurem Bleioxyd sättigte und unter dem Recipienten der Luftpumpe abdampfte, erhielt er ein Salz von der Formel :

$$C_{36}\ H_{36}\ O_{36},\ 2\ SO_3,\ PbO + 2\ HO.$$

Bei einem zweiten Versuche war dieselbe Darstellung eingehalten worden, nur war die Schwefelsäure 36 Stunden mit der Stärke in Berührung geblieben. Es hatte sich ein Salz von der Formel :

$$C_{24}\ H_{24}\ O_{24},\ 2\ SO_3,\ PbO + 2\ HO$$

gebildet.

B. hat auch ein diesem letzteren entsprechendes Kalksalz :

$$C_{24}\ H_{24}\ O_{24},\ 2\ SO_3,\ CaO + 2\ HO$$

analysirt.

Analyse des Roggens und der Weizenkleie.

Bei einer Untersuchung thierischer Concremente, mit welcher sich Fürstenberg *) beschäftigte, erregten die Magen- und Darmsteine des Pferdes durch ihre beträchtliche Gröfse besonders seine Aufmerksamkeit.

Die als Ursache ihrer Entstehung beschuldigte Kleienfütterung

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXI S. 195.

veranlafste ihn, die Bestandtheile der Weizenkleie und, in Ermangelung der Roggenkleie, die des Roggens zu untersuchen.

Die Resultate seiner Analysen weichen von den bereits bekannten durch den fehlenden Zuckergehalt ab. F. konnte, ohne erst Wärme angewandt zu haben, keine Reaction auf Zucker wahrnehmen; auch haben Untersuchungen, die über diesen Gegenstand in Mitscherlich's Laboratorium angestellt wurden, dasselbe Resultat ergeben.

Die Untersuchung geschah nach der von Trommer vorgeschlagenen Methode.

Er fand ferner, dafs das in den unten folgenden Analysen angegebene Dextrin, sowohl in seinem optischen als chemischen Verhalten, ganz dem aus Amylon durch Einwirkung von Säuren oder Diastase erhaltenen gleich sey; es polarisirt, wie jenes, das Licht nach rechts und liefert, mit Salpetersäure behandelt, Oxalsäure. Gegen schwefelsaures Kupferoxyd und kaustisches Kali verhält es sich anders als der Zucker, indem es nicht das Kupferoxyd reducirt, sondern eine Verbindung mit letzterem eingeht, die schön blaugefärbt erscheint und beim Erhitzen sich nicht verändert, wie letzteres Trommer auch schon angegeben hat.

Die Analysen, die F. nach der von Berzelius empfohlenen Methode ausführte, lieferten folgende Resultate:

	Weizenkleie.		Roggen.
Amylon . . .	22,62	—	65,32
Eiweifs . . .	1,64	—	3,34
Dextrin . . .	5,28	—	3,78
Kleber . . .	10,84	—	3,96
Fett	2,82	—	1,92
Wasser . . .	10,3	—	14,98
Hülsen .	46,5		6,7.

Diese enthielten :

Organische Bestandtheile .	43,98	—	6,18
Chlorkalium	0,23	—	0,01
Schwefelsaures Kali . .	0,24	—	—
Phosphorsaure Magnesia .	0,93	—	0,39
Kohlensauren Kalk . . .	0,37	—	—
Kieselsäure	0,75	—	0,12
Thonerde . . } Spuren			—
Eisen . . . } . . .		—	Spuren
	100,00	—	100,00.

Ueber den Pflanzenleim;

von *Mulder* *).

Der Pflanzenleim ist bereits von Jones **) analysirt worden. Derselbe hat folgende Zusammensetzung gefunden :

Kohle	55,22
Wasserstoff	7,42
Stickstoff	15,98
Sauerstoff	21,38

Jones hat jedoch keine Versuche über den Schwefel- und Phosphorgehalt dieser Substanz angestellt

Um diese Lücke auszufüllen, hat M. die Untersuchung des Pflanzenleims wieder aufgenommen.

Zu dem Ende wurde Weizenmehl unter Wasser ausgeknetet und das erhaltene Gluten mit Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten setzten sich aus dem klaren, heifs filtrirten Alkohol weifse

---

*) Scheidkund. Onderzoek. II. Deel S. 154 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 176.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XL S. 65.

Flocken ab. Diese wurden auf's Neue in Alkohol gelöst, durch Erkalten zum zweiten Male abgeschieden, abfiltrirt, mit Aether einige Male ausgezogen und analysirt.

Aus den Analysen ergiebt sich folgende Zusammensetzung für den Pflanzenleim aus Weizen :

	I.		II.		At.		Ber.
Kohle	54,93	—	54,75	—	400	—	54,89
Wasserstoff	7,11	—	6,99	—	310	—	6,94
Stickstoff	15,71	—	15,71	—	50	—	15,90
Sauerstoff	21,68	—	21,93	—	120	—	21,55
Schwefel	0,57	—	0,62	—	2	—	0,72.

Wenn man diese Zusammensetzung vergleicht mit der des Fibrins, des Albumins aus Serum und aus Eiern, und mit der des Caseïns, so sieht man, dafs der Pflanzenleim eine Verbindung des Proteïns mit Schwefel ist, mit eben so viel Schwefel als in dem Albumin des Blutes vorhanden ist, dafs er aber frei von Phosphor, und dafs in der Abwesenheit des Phosphors der Unterschied zwischen diesen zwei Körpern zu suchen ist.

Wir haben also :

1) Krystallin	15 Proteïn + S
2) Caseïn	10 Proteïn + S
3) Pflanzenleim	10 Proteïn + S_2
4) Fibrin	10 Proteïn + S P
5) Albumin aus Hühnereiern	10 Proteïn + S P
6) Albumin aus Serum	10 Proteïn + S_2 P.

Der Pflanzenleim nähert sich also dem Caseïn, ist aber defswegen doch kein Caseïn. Eben so wie das Krystallin und das Caseïn aus der Milch, enthält er keinen Phosphor. Aber während das erstere auf 15 Aeq., das zweite auf 10 Aeq. nur 1 Aeq. Schwefel enthält, sind im Pflanzenleim 2 Aeq. Schwefel mit 10 Aeq. Proteïn verbunden. Mit dem Caseïn kann defswegen der Pflanzenleim nicht verwechselt werden.

Ueber das Chlorophyll.

Durch Behandlung einer sehr grofsen Menge von Blättern gelang es Mulder*), so viel fett- und wachsfreies Blattgrün zn erhalten, um die Elementaranalyse machen zu können.

Das Verfahren, welches bei der Darstellung des reinen Blattgrüns eingehalten wurde, ist dasselbe, welches Berzelius**) angegeben hat. Pappelblätter werden mit Aether einige Tage lang ausgezogen, der Aether abfiltrirt und abdestillirt; der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich eine bedeutende Menge Wachs ab, welche durch Filtration abgeschieden wird. Die alkoholische Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand von Neuem in warmem Alkohol aufgelöst, welcher beim Erkalten eine neue Menge Wachs absetzt; auch dieses wird durch ein Filtrum abgeschieden und der Alkohol zur Trockne eingedampft.

Das nun Zurückbleibende wird mit starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Die schön grüne Auflösung wird durch Asbest klar filtrirt und einige Stücke reinen Marmors hineingelegt. Das Chlorophyll wird hierdurch unauflöslich. Es wird auf einem Filtrum gesammelt und darauf, mit etwas Verlust, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen, bis dieses durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird.

Aus seiner Analyse berechnet Mulder die Formel:

$$C_{18}\ H_9\ N\ O_8.$$

Er betrachtet jedoch die Zusammensetzung des Chlorophylls keineswegs als festgestellt.

M. beobachtete, dafs das aus Birnen- und Fliederblättern

*) Scheikundige Onderzoekingen. II Deel. S. 482 u. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 478.

**) Ann. der Pharm. Bd. XXVII S. 296.

dargestellte Blattgrün in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem der Pappelblätter übereinstimmt.

So unsicher unsere Kenntnifs über die Zusammensetzung und Constitution des Blattgrüns nach diesen Versuchen auch noch bleibt, so mufs es doch gänzlich aus der Klasse der Fette, Wachse und Harze verwiesen werden. Seine Eigenschaft, durch Wasserstoff in *statu nascenti* entfärbt zu werden, scheint das Chlorophyll den indigoartigen Stoffen anzureihen.

Ueber wachsartige Stoffe in den Pflanzen;

von *Mulder* *).

Das Chlorophyll, der gelbe und rothe Farbstoff der Blätter, enthalten sämmtlich eine besondere wachsartige Substanz eingemengt. M. hat über diesen Körper einige Versuche angestellt.

Aus den Vogelbeeren durch Aether ausgezogen, und von dem rothen Farbstoff so viel als möglich befreit, hat dieser wachsartige Körper die gröfste Aehnlichkeit mit der Wachssubstanz, die man bei der Darstellung des Phloridzins erhält, indem man den Bast der Wurzeln des Apfelbaums mit Alkohol auszieht und die Flüssigkeit verdampft.

Durch die Analyse erkannte M., dafs diese beiden Stoffe in der That identisch sind. Die Zahlen, welche er erhielt, entsprechen der Formel :

$$C_{40}\ H_{32}\ O_{10}$$

Die wachsartige Substanz aus der Apfelbaumwurzel war etwas mehr gefärbt, als die aus den Vogelbeeren. Beide wur-

---

*) Scheikund. Onderzoek. II Deel S. 157 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII. S. 172.

den dnrch Chlor gebleicht, und aus Aether, worin sie beide sehr auflöslich waren, abgeschieden. In Wasser waren sie unlöslich, in Alkohol schwieriger als in Aether auflöslich. Der Schmelzpunkt der aus Vogelbeeren ausgezogenen Materie lag bei 83°. Bei der Behandlung mit Alkalien wird diese Substanz nur zum Theil verseift, weſshalb M. sie für eine Verbindung verschiedener Stoffe ansieht.

M. hat ferner einige Versuche über die wachsartige Substanz des Grases angestellt.

Gras von einer Weide wurde bei der gewöhnlichen Temperatur einige Tage lang mit Aether in Berührung gelassen und der grüne wasserhaltige Aether abfiltrirt und abdestillirt, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, filtrirt und abgekühlt. Es setzte sich aus dem Alkohol eine flockige fette Substanz ab. Diese wurde auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, darauf einige Male in Alkohol aufgelöst und durch Erkalten abgeschieden, bis dieselbe rein weiſs war. Durch Verdampfung des Alkohols und Schmelzung wurde sie zur Analyse brauchbar gemacht.

Auf dieselbe Weise wurden Blätter der Syringe und des Weinstockes behandelt. Alle diese drei Substanzen, aus so sehr verschiedenen Pflanzen dargestellt, hatten gleiche und zwar so sehr mit denen des gewöhnlichen Wachses übereinstimmende Eigenschaften, daſs an der Natur dieser Substanz nicht gezweifelt werden kann.

Die Analyse hat ergeben :

	I.	II.
	Wachs aus dem Gras	Aus den Blättern der Syringe.
C =	79,83	80,46
H =	13,33	13,28
O =	6,48	6,26.

Ueber das chinesische Wachs.

Lewy *) hat einige Versuche über diese Substanz mitgetheilt. Sie ist vegetabilischen Ursprungs, glänzend weifs, krystallinisch und gleicht ihrem äufseren Ansehen nach dem Wallrath. Sie schmilzt bei 82,5°. Der Destillation unterworfen, liefert sie ein Product, welches nicht mehr dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie die ursprüngliche Substanz. Das chinesische Wachs ist in siedendem Alkohol und Aether nur wenig löslich, es löst sich dagegen in grofser Menge in Steinöl, es wird durch Kali vollkommen verseift. Es verbindet sich mit Baryt; Bleioxyd scheidet kein Glycerin ab. Seine Zusammensetzung wird nach L. durch die Formel:

$$C_{72}\ H_{72}\ O_4$$

ausgedrückt.

Im Metallbad mit Kalikalk erhitzt, liefert das chinesische Wachs Wasserstoff und eine weifse krystallisirbare, bei 80° schmelzbare Säure, deren Zusammensetzung L. durch die Formel

$$C_{72}\ H_{72}\ O_6$$

ausdrückt.

Bei der Behandlung des chinesischen Wachses mit *Salpeter*säure scheinen sich dieselben Producte zu bilden, welche man unter gleichen Umständen aus dem Bienenwachs erhält. Unter den flüchtigen Producten tritt Buttersäure auf.

*) Compt rend. T. XVII p. 878.

Chemische Untersuchung der Tagua-Nufs oder des vegetabilischen Elfenbeins.

Wir haben bereits in dem vorigen Jahresbericht *) eine Untersuchung des vegetabilischen Elfenbeins von v. Baumhauer mitgetheilt. Die Taguanufs stammt bekanntlich von einer Palme, *Phytelephas macrocarpa*, welche an den Ufern des Magdalenenflusses in der Republik Columbia vorkommt. Die Eingeborenen nennen sie „*Tagua*“ oder „*Cabeza de negro*“ (Negerkopf).

Folgendes sind die Resultate einer neuerdings von Arthur Connell **) angestellten Analyse :

Gummi	6,73
Legumin oder Pflanzenkäs . . .	3,80
Pflanzeneiweifs	0,42
Fixes Oel	0,73
Asche	0,61
Wasser	9,37
Holzfaser	81,34
	103,00.

Die Asche besteht aus phosphorsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurem Kalk und ein wenig Kieselsäure.

Ein wenig Eisen rührte wahrscheinlich von den Werkzeugen des Arbeiters her, welcher die zu der Analyse verwendeten Späne abgedreht hatte.

*) Bd. XLVIII S. 356.

**) Phil. Mag. 3 sér. Feb. 1844.

f) Thierchemie.

Ueber die Respiration der Frösche.

von *R. F. Marchand.* *)

Der Verfasser beabsichtigte, durch die von ihm angestellten Versuche folgende Fragen zu entscheiden:

1) Wie verhält sich bei der normalen Respiration die Menge des absorbirten Sauerstoffs gegen die der ausgehauchten Kohlensäure; ist die Menge des absorbirten Sauerstoffs so grofs, dafs man aufser der Kohlensäurebildung auch eine Wasserbildung annehmen kann?

2) Welchen Einflufs übt die Tageszeit und die Temperatur auf die Respiration und ihre Producte?

3) Welche Veränderung erleidet die Respiration in reinem Sauerstoff und im geschlossenen Raume, in welchem die Luft nicht erneut wird?

4) Welche Erscheinungen bietet die Respiration in den irrespirablen Gasarten, und welche im luftleeren Raume?

5) Welchen Einflufs übt der Mangel an Nahrung auf die Respirationserscheinungen aus? —

Da die warmblütigen Thiere zur Entscheidung der letzten Frage, auf welche M. besonderes Gewicht legt, nicht geeignet sind, indem sie zu bald dem Hungertode erliegen, so begann er seine Untersuchungen mit den Fröschen, welche viele Monate ohne die geringste Nahrung bestehen können.

Der Apparat, welchen M. anwendete, war in seinem Principe denjenigen ähnlich, deren sich sowohl Dulong als auch Scharling**) bei ihren Versuchen bedienten. Die Frösche wurden in einen gläsernen Cylinder gebracht, der luftdicht verschlossen wurde. Atmosphärische Luft, von Kohlensäure und

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXX S. 129.

**) Annal der Chem. und Pharm. Bd. XLV S. 214.

Wasserdampf befreit, wurde während des Versuchs mittelst eines Aspirators zugeführt; die Luft, welche zum Athmen gedient hatte, wurde durch Schwefelsäure-, Chlorcalcium- und Kali-Röhren weggeführt.

Zum Versuche wurden immer mehrere und gröfsere Thiere ausgewählt, die in dem Cylinder vor und nach dem Versuche sammt den flüssigen und festen Excrementen gewogen wurden. Der aufgenommene Sauerstoff ergab sich (unter der Voraussetzung, dafs bei normaler Respiration Stickstoff weder aufgenommen, noch ausgeschieden wurde) aus der Gewichtszunahme, indem man erforschte, wie viel der Cylinder mit den Thieren, so wie die Schwefelsäure-, Chlorcalcium- und Kali-Röhren, welche den Wasserdampf und die Kohlensäure aus der zum Athmen verwendeten Luft aufnahmen, im Ganzen nach dem Versuche zugenommen hatten.

Die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure wurde direct durch Wägung gefunden. Durch sorgfältige Versuche überzeugte sich der Verfasser von dem luftdichten Verschlusse des Apparats, sowie dafs alle ausgeathmete Kohlensäure und Wasserdampf vollständig absorbirt wurden.

Es ergab sich aus diesen Versuchen:

1) dafs eine viel gröfsere Menge Sauerstoff aufgenommen wird, als nöthig ist zur Kohlensäurebildung. Dasselbe Ergebnifs wurde bestätigt durch einen in ähnlicher Weise an einem Kaninchen angestellten Versuch.

2) dafs die Kohlensäurebildung bei Tage stärker ist, als bei der Nacht, wie es bereits auch Prout nachgewiesen hat, während die Wasserbildung sich nicht merklich ändert. Hinsichtlich der Temperatur hat sich ergeben, dafs die Thiere am meisten bei einer Temperatur von + 6—14° respiriren. Bei niederer Temperatur (nahe bei 0) und hoher Temperatur (28—30°) wird die Respiration schwächer, sie nähert sich fast

der reinen Kohlenstoffverbrennung, ähnlich wie bei den ausgehungerten Thieren.

3) Wenn die Thiere in reinem Sauerstoffgase respiriren, bleibt die Kohlensäuremenge normal; die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs hat sich aber wesentlich vermehrt.

In atmosphärischer Luft bei abgeschlossenem Raume hält es M. für höchst wahrscheinlich, dafs die Frösche Stickstoff absorbiren, und dabei ein ungleich gröfseres Volumen Kohlensäure respiriren, als bei der Respiration in normaler Luft.

4) In reinem Wasserstoffgas können die Frösche höchstens eine Stunde leben und hauchen während dieser Zeit eine geringe Menge Kohlensäure aus. Die Angaben Anderer, dafs Frösche mehrere Stunden in Wasserstoff leben und gröfsere Mengen von Kohlensäure von sich geben, hatten wahrscheinlich ihren Grund in der Anwendung eines nicht ganz von der atmosphärischen Luft freien Wasserstoffs. Im luftleeren Raume zeigten die Thiere Symptome von Scheintod und Schlafsucht, schwollen aufserordentlich auf, lebten aber dennoch über 50 Minuten.

5) Beim fortschreitenden Fasten nehmen die Thiere immer weniger Sauerstoff auf, und hauchen weniger Kohlensäure aus. Die Wasserbildung ist sehr gering.

Physiologische Untersuchungen über die *nährenden* Substanzen.

Bernard und Barreswil *) betrachten als charakteristisches Kennzeichen einer nährenden Substanz die Eigenschaft, dafs sie im Magensafte gelöst und in die *Vena jugularis* eines Thieres eingespritzt, in der Weise assimilirt wird, dafs sich in den Excretionen keine Spur mehr davon entdecken läfst.

*) Journ. de pharm. et de chim 3 sér. T. V p. 425.

Im Sinne dieser Ansicht wurden folgende Versuche angestellt:

1) Bei drei nüchternen und gesunden Hunden spritzten die Verf. durch die Vena jugularis folgende Substanzen ein: bei dem ersten eine wässerige Lösung von 5 Decigrammen Rohrzucker; bei dem zweiten eine wässerige Lösung von 5 Decigrammen Eiweifs; bei dem dritten eine wässerige Lösung von 5 Decigrammen Hausenblase.*)

In Folge der Injectionen zeigte sich kein Zufall.

Drei Stunden nach dem Versuche wurde der Urin geprüft.

In dem Urin des ersten Hundes fand sich der Zucker, welcher keine Veränderung erlitten und seine Eigenthümlichkeiten als Rohrzucker beibehalten hatte.

Der Urin des zweiten Hundes enthielt Eiweifs; und im Urine des dritten Hundes war, wie die Reactionen auf die deutlichste Weise bewiesen, Gallerte gegenwärtig.

Also wurden Zucker, Eiweifs und Gallerte, ohne Magensaft injicirt, unversehrt in dem Urine wiedergefunden.

2) Bei einem zweiten Versuche wendeten die Verfasser ebenso grofse Quantitäten derselben Substanzen an, lösten jedoch eine jede für sich in 15 Grammen frisch dem Magen eines Hundes entnommenen Magensaftes, und liefsen sie 6 bis 8 Stunden in warmem Wasser bei einer Temperatur von 38—40° digeriren.

Zu dem Versuche wurden drei nüchterne und gesunde Hunde gewählt; bei dem einen die Zuckerlösung, bei dem andern die Eiweifslösung und bei dem dritten die Lösung von Gallerte in die *Vena jugularis* injicirt.

Kein Zufall folgte auf diese Injectionen, welche eben so

*) Um constante Resultate zu erhalten, wandten die Verf. Hausenblase an, welche immer ohne Nachtheil in das Blut eingespritzt werden kann, während selbst sehr schöne Gallerte, wie sie im Handel vorkommt, oft Zufälle hervorruft, welche das Experiment compliciren.

wie im vorigen Falle mit Vorsicht und langsam angestellt wurden.

Nach drei Stunden wurde der Urin aus der Blase genommen und mit Sorgfalt und zu wiederholten Malen untersucht.

Weder der Zucker, noch das Eiweifs, fand sich in dem Urine der beiden Thiere, welchen man diese Substanzen eingespritzt hatte, vor, während die Gegenwart der Gallerte in dem Urine des dritten Hundes unzweifelhaft war.

Demnach also waren der Zucker und das Eiweifs, nach vorausgegangener Auflösung im Magensafte und Injection in die Venen, in dem Blute verschwunden und assimilirt worden, wäh- die Gallerte bei derselben Behandlung nicht assimilirt und, wie früher, durch die Urinwege ausgeschieden wordenwar.

3) Drei Hunde wurden der eine ausschliefslich mit Zucker, der andere mit Eiweifs, der dritte mit Gallerte ernährt.

Während dieser Ernährung wurde vergleichsweise der Urin der drei Hunde untersucht; der Zucker und das Eiweifs konnten nicht in dem Urin wiedergefunden werden, während man hingegen Gallerte darin fand.

Um diesen letzten Versuchen mehr Sicherheit zu geben wiederholten sie die Verf. an sich selbst. Sie nahmen nüchtern und abwechselnd Zucker, Eiweifs und Gallerte. In dem Urine liefs sich die Gegenwart weder von Zucker noch Eiweifs nachweisen, während sich die Gallerte darin vorfand.

Kurz, wenn man im Magensafte gelöste Gallerte direct ins Blut einspritzt, so findet man sie regelmäfsig in den Excretionen wieder; Zucker und Eiweifs hingegen verschwinden unter denselben Verhältnissen in dem thierischen Organismus.

Ueber die Veränderungen, welche einige Heilmittel beim Durchgang durch den thierischen Organismus erleiden;

von *Laveran* und *Millon.**)

L. und M. haben sich zur Aufgabe gestellt, die Umwandlungen zu studiren, welche einige Heilmittel bei ihrem Austritt aus dem thierischen Organismus zeigen, und die Beziehungen aufzusuchen, welche zwischen diesen chemischen Veränderungen und den hervorgebrachten physiologischen Wirkungen bestehen.

Die zahlreichsten Versuche der genannten Chemiker wurden mit weinsaurem Kali-Natron angestellt. Aufserdem wurde schwefelsaures Natron, Schwefel und Salicin angewendet.

Das weinsaure Kali-Natron, ein zu Lemery's Zeiten unter dem Namen Seignettesalz sehr viel gebrauchtes Heilmittel, wird noch immer als gelindes Purgirmittel angewendet. Man giebt es in Dosen von 30—50 Grm., ohne die mindeste Unbequemlichkeit.

Die Anwendung des Seignettesalzes mufste die Aufmerksamkeit nothwendig auf die Umwandlung in kohlensaure Salze lenken, welche die alkalischen Salze mit organischer Säure in dem Organismus erleiden. Seit den interessanten Beobachtungen Wöhler's über diesen Gegenstand, glaubte man, dafs dieser Uebergang in allen Fällen constant sey. Nach M. und L.'s Versuchen aber finden hier aufserordentliche Abweichungen Statt. In 268 Fällen, in welchen Seignettesalz gegeben wurde, erfolgte 175 mal ein Harn von alkalischer Reaction, 87 mal von saurer, und 6 mal neutraler Urin. Indem man gewisse Bedingungen einhält, kann man den Austritt des Seignettesalzes vollständig durch den Mastdarm bewirken; nur in seltenen Fällen geht alsdann Salz durch den Urin ab. Im Gegentheil kann man ihm aber auch wieder einen andern Weg vorzeichnen und auf diese

*) Ann. de chim. et de phys. 3 sér. T. XII p. 135.

Weise den Urin mit enormen Quantitäten kohlensauren Alkali's sättigen; eine Entleerung durch den Stuhl findet alsdann nur ausnahmsweise Statt.

Da die Wirkungen einer grofsen Anzahl von Heilmitteln ähnlichen Wechseln unterworfen sind, so begreift man, wie wichtig es ist, dafs der Arzt diesen Wechsel vermeiden oder zu seinem Vortheil benutzen lerne.

Die Alkalinität, welche durch die Anwendung des Seignettesalzes dem Urin ertheilt wird, kann sehr genau mittelst der von Gay-Lussac für die Sodaprobe vorgeschlagene Normalschwefelsäure ermittelt werden.

M. und L. bedienten sich dieses Verfahrens bei allen ihren Versuchen.

Sie überzeugten sich zuerst, dafs das Seignettesalz sich niemals unzerlegt in dem Urin vorfindet, sondern wenn es diesen Weg nimmt, stets vollständig in kohlensaures Alkali verwandelt ist.

Wird Seignettesalz innerhalb eines kurzen Zeitraums in einer Dose von 40—50 Grm. angewendet, so scheint sich seine Wirkung auf die Verdauung zu concentriren. Nur sehr selten erfolgt Erbrechen, stets mehrere sehr flüssige Stuhlgänge. Nur ausnahmsweise beobachtet man, dafs diese Ausleerungen ausbleiben, aber in diesem Fall ist der Harn alkalisch.

In kleinen Dosen gegeben, in der Weise, dafs *innerhalb* 8 bis 10 Stunden nicht mehr als 20—30 oder 40 Grm. genommen werden, bringt der Kali-Natronweinstein die entgegengesetzte Wirkung hervor; in diesem Fall erfolgt fast niemals eine Stuhlausleerung, dagegen in der Regel ein Harn von alkalischer Beschaffenheit; ein einziges Liter Urin vermag oft bis zu 250 Raumtheile der Gay-Lussac'schen Normalschwefelsäure zu sättigen.

Aufser der Verschiedenheit der Dosis ist hier übrigens

auch die individuelle Constitution der Kranken, so wie der Zustand des Organismus, von wesentlichem Einflufs.

Aber selbst unter Umständen, welche sehr wenig zur Verbrennung des weinsauren Salzes geeignet sind, kann man es dennoch zwingen, in die Absorptionswege einzudringen. Man beginnt damit, immer kleinere und kleinere Dosen zu reichen und fährt in dieser Weise mit der Anwendung desselben längere Zeit fort. Am ersten Tage ist der Urin noch sauer, am zweiten schon oder am dritten stellt sich die Alkalinität ein.

Nachdem L. und M. die Mittel erkannt hatten, welche die Verwandlung des Seignettesalzes in kohlensaures Alkali bewirken, suchten sie aufzufinden, worin sein therapeutischer Effect beruht.

Die ersten Versuche wurden bei Kranken vorgenommen, welche mit heftiger Lungenentzündung und Gliederschmerzen behaftet waren. Nachdem der Widerstand, welcher sich der Absorption des Salzes in den verschiedenen Fällen entgegenstellte, bewältigt worden war, wurde das Blut nach der von Dumas angegebenen und neuerdings von Andral und Gavarret angewendeten Methode der Analyse unterworfen, allein in zehn Aderlässen hatte sich der Fibringehalt des Bluts nicht erheblich verändert, auch überzog es sich mit einer eben so dicken Kruste, als bei Nichtanwendung des weinsauren Salzes. Allein bei der bei weitem gröfseren Anzahl Kranker wurde eine bemerkliche Zunahme an Harnstoff beobachtet, was in unzweideutiger Weise auf eine schnellere Verbrennung hinweist.

Die Beobachtung dieser beschleunigten Oxydation brachte M. und L. auf die Idee, ob sich durch Anwendung des Seignettesalzes nicht vielleicht ein gestörter Ernährungsprocefs wiederum beleben lasse. Einer Reihe bei den verschiedensten Krankheiten angestellter Beobachtungen zu Folge findet diefs in der That statt. M. und L. führen in dieser Beziehung verschiedene Fälle an.

Nach ihrer Meinung müfste das Seignettesalz von ganz besonderer Wirkung in allen Fällen seyn, in welchen eine abnorme Ausscheidung von Harnsäure erfolgt, also bei Stein- und Griefsbeschwerden. Es erhöht in hohem Grade die Verdauung, und das kohlensaure Alkali, das sich bildet und ein Gewicht von 15—24 Grm. in 24 Stunden erreichen kann, ist besonders zur Auflösung der Harnsäure geeignet. Diese Ansichten finden übrigens in dem allgemein empfohlenen Genufs von Früchten bei derartigen Krankheiten eine vollkommene Bestätigung. Das Seignettesalz bietet das wirksame Princip dieser letzteren in einer constanten Form, welches in beliebiger Menge und jederzeit verwendbar ist.

Aufser dem Seignettesalz haben M. und L. auch schwefelsaures Natron angewendet.

Der normale Urin enthält immer eine Quantität schwefelsaure Salze, deren Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure nach den Versuchen von M. und L. zwischen 2 und 2,5 Grm. schwankt.

Das schwefelsaure Natron verhält sich hinsichtlich seines Durchgangs durch den thierischen Organismus gerade so wie das Seignettesalz. Giebt man es in fractionirten Dosen, so wird es, zumal von starken und in der Wiedergenesung begriffenen Individuen, absorbirt und ohne weitere Veränderung wieder ausgestofsen. Ohne Schwierigkeit kann man auf diese Weise 10—15 Grm. schwefelsaures Natron in den Urin überführen.

Unter ungünstigen Umständen dagegen, wenn das Individuum schwach ist, wenn man auf einmal eine starke Dosis giebt, wenn Fieber vorhanden oder die Verdauung gestört ist, enthält der Urin nicht mehr als die normale Quantität Schwefelsäure.

Die Anwendung des Schwefels hat zu negativen Resultaten geführt; er wird nicht absorbirt und tritt aus, ohne oxydirt oder in irgend einer Weise verändert worden zu seyn.

Die allgemein anerkannte Unwirksamkeit des Salicins hat seine Anwendung auf einzelne Fälle leichter intermittirender Fieber beschränkt. Es war von Interesse, die Veränderungen, welche diese kohlenstoffreiche Substanz bei ihrem Durchgang durch den Organismus erleidet, zu verfolgen. Bei zehn Individuen, welchen Salicin gegeben wurde, stellte sich constant dasselbe Resultat heraus. Ihr Urin enthielt *salicylige Säure* und *Salicylsäure.* Die charakteristische Reaction auf Eisenoxyd, welche diese beiden Verbindungen darbieten, wurde bei allen beobachtet. Die Destillationsproducte des Harns, der alkoholische sowohl als der ätherische Auszug desselben, zeigt die violette Färbung in hohem Grade. Es gelingt sogar ohne Schwierigkeit, Salicylsäurekrystalle aus dem Urin darzustellen. Das Salicin erleidet also in dem Organismus dieselbe Oxydation, welche wir in unseren Laboratorien mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder mit schmelzendem Kalihydrat bewirken.

Ueber das lösliche Eiweifs.

Da sich das thierische Eiweifs in der Regel in alkalischen und anorganische Salze enthaltenden Flüssigkeiten vorfindet, so hat man geglaubt, dafs es seine Löslichkeit diesen anorganischen Stoffen verdanke.

Neuerdings ist es indessen Wurtz*) gelungen, dem Eiweifs alle fremdartigen Beimengungen zu entziehen, ohne seine Löslichkeit im Wasser dadurch zu verändern. Folgendes ist das Verfahren, welches er angewendet hat.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XII. p. 217. und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 503.

Das Weifse von Eiern wird in seinem doppelten Volumen Wasser zertheilt, und, um die Zellen abzuscheiden, durch Leinwand filtrirt. In die filtrirte Lösung giefst man ein wenig basisch essigsaures Bleioxyd, welches einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. Man mufs einen Ueberschufs dieses Bleisalzes vermeiden, da sich sonst der Niederschlag auflösen würde. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser zu einem Brei vertheilt, und Kohlensäure hindurch geleitet.

Die anfangs dicke Flüssigkeit verliert ihre Consistenz, zu gleicher Zeit bildet sich ein starker Schaum. Das Bleialbuminat wird durch die Kohlensäure zerlegt; kohlensaures Bleioxyd bildet sich und bleibt suspendirt, während das freigewordene Albumin sich in Wasser auflöst. Man filtrirt die Flüssigkeit durch ein mit Säure ausgewaschenes Filter, um einen albuminösen Niederschlag zu entfernen. Das filtrirte Eiweifs ist noch nicht rein, es enthält Spuren von Bleioxyd. Um dieses zu entfernen, giefst man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Die Flüssigkeit bräunt sich, bleibt aber durchsichtig, denn das Schwefelblei fällt nicht nieder. Um es abzuscheiden, erhitzt man die Flüssigkeit vorsichtig bis auf 60°, bis dieselbe trübe wird; die ersten Flocken des sich abscheidenden Eiweifses schliefsen das Schwefelblei ein. Nach neuer Filtration ist die Flüssigkeit klar und farblos; sie wird in einer flachen Schale bei 50° abgedampft. Der Rückstand stellt das lösliche Albumin im Zustande der Reinheit dar.

Die Auflösung des reinen Albumins in Wasser und das coagulirte Albumin zeigen eine schwache saure Reaction. Wenn man coagulirtes Albumin bei gelinder Wärme mit neutralem oder zweifachkohlensaurem Natron erhitzt, so verbindet es sich mit dem Natron unter Austreibung der Kohlensäure. Wenn

man nach einiger Zeit die Substanz auf einem Filter sammelt, und sie lange Zeit hindurch auswascht, so ist sie völlig neutral gegen Lackmuspapier, aber bei der Einäscherung findet man einen starken alkalischen Rückstand.

Hruschauer hat gleichfalls diese saure Eigenschaft des Albumins beobachtet, welches durch Schwefelsäure gefällt und durch lange fortgesetztes Auswaschen gereinigt war.*)

Andrerseits haben Jones und Rochleder gezeigt, dafs das Caseïn und Legumin im völlig reinen Zustande die Lackmustinktur schwach röthet.**)

Erhitzt man eine reine Albuminlösung bis auf 59,5°, so beginnt sie sich zu trüben; bei 61 — 63° bilden sich Flocken in der Flüssigkeit, und bei einer etwas höheren Temperatur gesteht das Ganze zu einer Masse. Man sieht, die Lösung des reinen Albumins verhält sich ganz so wie das Weifse der Eier.

Bei der Analyse des löslichen und unlöslichen Albumins hat W. folgende Zahlen erhalten :

	Lösliches Eiweifs.		Unlösliches Eiweifs.	
				Mit Aether behandelt.
Kohle	52,88	52,70	52,92	52,82
Wasserstoff	7,19	7,06	7,15	7,23
Stickstoff	15,55	15,55	15,75	
Sauerstoff	24,38	24,69	24,28.	

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLVI. S. 348.

**) Ebendaselbst S. 155 ff.

Ueber eisenfreies Hämatin;

von *Mulder*.*)

Sanson hat zuerst auf einen eisenfreien Farbstoff des Blutes aufmerksam gemacht. Man hat daran gezweifelt, dafs das Eisen ein wesentlicher Bestandtheil des Blutfarbstoffes sey, und es ist eine Methode angeführt worden, nach welcher man ihn eisenfrei erhalten soll.

Auf Mulder's Veranlassung hat van Goudoever eine Untersuchung über diesen Gegenstand angestellt, hinsichtlich deren Einzenheiten wir auf die Quelle verweisen müssen.

Aus van Goudoever's Untersuchung geht aber mit Bestimmtheit hervor, dafs der Farbstoff des Blutes nach der Methode von Sanson allerdings eisenfrei dargestellt werden kann, dafs es aber unmöglich ist, ihn auf diesem Wege von Proteinschwefelsäure zu befreien.

v. G. erhielt bei diesen Versuchen eine ganz bestimmte Verbindung von Hämatin mit Proteinschwefelsäure, welche constant nach der Formel

$$C_{44}\ H_{22}\ N_3\ O_6 + C_{40}\ H_{31}\ N_5\ O_{12},\ SO_3 + 4\ aq.$$

zusammengesetzt war.

M. versuchte daher das eisenhaltige Hämatin, welches auf die früher in diesen Annalen angegebene Weise dargestellt worden war, und nach der Formel

$$C_{44}\ H_{22}\ N_3\ O_6\ Fe$$

zusammengesetzt ist, von seinem Eisengehalte zu befreien.

Dieser Versuch ist mit einem günstigen Erfolge belohnt worden. Eine mehrtägige Digestion mit verdünnter Salzsäure bei einer Temperatur von 80°, selbst das Kochen mit dieser Säure, verändert den Eisengehalt gut bereiteten Hämatins,

*) Scheikund. Onderzoek. II. Deel 2 Stuk. S. 138. und Journ. für prakt. Chem. Bd XXXII. S. 186.

welches kein Eisenoxyd eingemengt enthält, durchaus nicht. Von so behandeltem Hämatin, bei 120° getrocknet, gaben 1,370, — 0,130 Eisenoxyd, d. i. 9,49 Proc.

Zur Abscheidung des Eisens wurde eisenhaltiges Hämatin aus Ochsenblut sehr fein zertheilt, mit starker reiner Schwefelsäure (SO_3, HO) zusammengerieben, und in einer verschlossenen Flasche einige Tage lang sich selbst überlassen, darauf in vielem Wasser zertheilt. Es entwickelten sich Blasen von Wasserstoff in ansehnlicher Menge, wodurch bewiesen ward, dafs das Eisen *nicht oxydirt* in dem Hämatin vorhanden ist. Die Flüssigkeit lief beim Filtriren hellroth durch das Filter, und gab mittelst Cyaneisenkalium eine reichliche Menge Eisen zu erkennen. Das auf dem Filter zurückbleibende, dunkelgefärbte Pulver wurde so lange erst mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit Wasser ausgewaschen, bis kein Eisen mehr in der Flüssigkeit zu entdecken war, darauf bei 120° getrocknet und analysirt.

Das getrocknete Pulver gab nun, nach dem Verbrennen, ungefähr die Hälfte an Eisenoxyd von dem, was in gut bereitetem Hämatin in constanter Menge vorhanden ist, nämlich ungefähr 5 Proc., woraus also folgt, dafs noch kaum die Hälfte des Hämatins von der Schwefelsäure war angegriffen worden. Waren nun Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff unverändert geblieben, und war das Eisen wirklich *nicht oxydirt* in dem Hämatin vorhanden, so mufsten bei der Analyse für den Kohlenstoff 68 Proc., für den Wasserstoff 5,5 Proc. erhalten werden. Diefs war auch in der That der Fall. Es wurde gefunden:

Kohlenstoff	=	68,30
Wasserstoff	=	5,67.

Das Hämatin, dessen Analyse dieses Resultat geliefert hatte, wurde aufs Neue mit starker Schwefelsäure gemengt, nachdem es vorher äufserst fein zertheilt worden war, und

damit wiederum viele Tage lang in Berührung gelassen, sodann mit Wasser vermischt und filtrirt. Es entwickelte sich hierbei wiederum Wasserstoffgas. In der Flüssigkeit zeigte sich eine neue und ansehnliche Menge Eisen, woraus folgt, dafs die erste Einwirkung der Säure nicht vollkommen gewesen war, und dafs entweder die Theilchen nicht fein genug gewesen, oder die Säure nicht lange genug mit der Masse in Berührung geblieben war. Das dunkle Pulver wurde lange mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ganz eisenfrei war dasselbe nicht, aber das Eisenoxyd, welches beim Verbrennen zurückblieb, war kaum noch wägbar. Bei 120° getrocknet, gab es nun bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Atome		berechnet
Kohlenstoff	70,18	44	3363,14	70,49
Wasserstoff	5,92	22	274,55	5,76
Stickstoff		3	531,11	11,16
Sauerstoff		6	600,00	12,59
			4768,80.	

Diefs Hämatin ist also als eisenfrei zu betrachten. Die 4 Elemente sind darin unverändert geblieben; das metallische Eisen ist demselben durch Schwefelsäure entzogen, ohne dafs dafür etwas an die Stelle getreten ist.

Hiermit sind also die Versuche von Sanson völlig *bestätigt* worden, wenn gleich nach seiner Methode kein reines eisenfreies Hämatin bereitet werden kann, sondern dieses immer mit Schwefelproteïnsäure verbunden bleibt. Ferner ist durch das Vorhergehende zugleich die constante Menge Eisen, woran Simon und Lecanu zweifeln, in dem gewöhnlichen Hämatin bewiesen, und endlich die von M. schon früher für dasselbe festgesetzte Formel wiederum bestätigt worden:

Eisenhaltiges Hämatin C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe,
Eisenfreies — C_{44} H_{22} N_3 O_6.

Dafs das eisenfreie Hämatin einige andere Eigenschaften hat, als das eisenhaltige, braucht nicht erst gesagt zu werden. Die rothe Farbe jedoch ist gänzlich unverändert geblieben, diese kommt der Verbindung von Kohlenstoff, Waserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu; daran nimmt das Eisen keinen Antheil. Es ist zu bedauern, dafs die starke Schwefelsäure die organischen Elemente ein wenig angreift, die eisenfreie Verbindung wenigstens in schwefelsäure- und ammoniakhaltigem Alkohol weniger auflöslich macht. Eisenfreies Hämatin ist nicht schwarz, sondern dunkel violettfarbig. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des eisenhaltigen Hämatins überein.

Ueber eine neue Methode der Blutanalyse.

Figuier*) hat eine neue Methode der Blutanalyse vorgeschlagen, deren Vortheile von der bisher üblichen nach des Verfassers Meinung darin besteht, dafs die Bestandtheile meist direct bestimmt werden, und dafs man zu ihrer Ausführung verhältnifsmäfsig geringe Quantitäten Blutes bedarf.

Die Methode F's. stützt sich auf ein Factum, welches vor einigen Jahren von Berzelius beobachtet worden ist. Derselbe fand, dafs wenn man dem Blute, welchem durch Schlagen das Fibrin entzogen worden ist, eine neutrale Salzlösung zusetzt (schwefelsaures Natron, Kochsalz, auch Zuckerwasser), man eine sehr grofse Quantität der Blutkügelchen auf einem Filter sammeln kann, während ohne diesen Zusatz alle Blutkügelchen durchs Papier gehen. F. hat gefunden, dafs zwei Volumen einer Lösung von schwefelsaurem Natron, welche 16—18° des Baumé'schen Aräometers angiebt, mit einem Vol. Blut gemischt, das Durchgehen der Blutkügelchen vollkommen verhindert.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XI p. 503.

Um das Blut nach F's. Methode in seine Bestandtheile zu zerlegen, verfährt man auf folgende Weise:

Das aus der Vene gelassene und gewogene Blut wird auf die gewöhnliche Weise gepeitscht. Das ausgeschiedene Fibrin hängt sich an den Reisern des Besens fest. Man seiht die Flüssigkeit durch feine dichte Leinwand, wodurch das ausgeschiedene Fibrin gesammelt wird. Es wird mit Wasser, und wenn man will (um etwas Fett zu entfernen), mit Aether gewaschen, getrocknet und gewogen.

Man nimmt alsdann etwa 80 bis 90 Grm. des von dem Fibrin befreiten Blutes, versetzt es mit 2 Volumen der erwähnten Lösung von schwefelsaurem Natron und wirft das Gemenge auf ein gewogenes Filter, welches man zuvor mit der Salzlösung bespült. Das gelb gefärbte Serum geht auf diese Weise schnell durch.

Um die auf dem Filter gebliebenen Blutkügelchen waschen zu können, bringt man das ganze Filter in heifses Wasser. Die Blutkügelchen werden auf der Stelle coagulirt. Durch zwei- oder dreimaliges Wiederholen dieser Operation wird alles schwefelsaure Natron entfernt; die Blutkügelchen geben nichts an dasselbe ab, die Flüssigkeit läuft beinahe farblos ab, und wird durch Sublimat und Gerbsäure nicht gefällt.

Um das Albumin des Serums abzuscheiden, braucht man es nur zum Sieden zu erhitzen. Das Albumin wird *coagulirt;* man sammelt es in einem Säckchen von feiner Leinwand, wascht es aus und wägt es nach dem Trocknen.

Um endlich die Wassermenge des Blutes zu bestimmen, verdampft man etwa 20—30 Grm. im Wasserbade zur Trockne.

Das Gewicht der löslichen Salze des Serums ist gleich der Differenz des angewendeten Blutes und der Summe des gefundenen Gehaltes an Wasser, Albumin, Fibrin und Blutkügelchen.

Afrikanischer Guano.

Neuerdings sind beträchtliche Ablagerungen dieses werthvollen Düngers auf verschiedenen kleinen Inseln in der Nähe von Angra Pequeña an der Westküste von Afrika zwischen dem 26ten und 27ten Grad südlicher Breite aufgefunden worden. Diese Entdeckung hat bereits zahlreiche Kaufleute und Schiffseigenthümer in England veranlafst, Schiffe zur Einfuhr desselben dorthin abzusenden, da der Weg nach diesen Inseln nur halb soweit, als nach Südamerika, und die Ausfuhr daselbst frei ist, während die peruanische Regierung einen Ausfuhrzoll von 3 Pf. Sterling auf die Tonne gelegt hat.

Der afrikanische Guano ist von Francis *), Ure **) und Teschemacher ***) untersucht worden. Die genannten Chemiker erhielten folgende Resultate :

Analyse von Francis.

Flüchtige Salze, wie oxalsaures Ammoniak, Chlorammonium, kohlensaures Ammoniak und verbrennbare organische Substanz, welche 5,50 Proc. Humussäure, Harnsäure und Extractivstoff und 9,70 Ammoniak enthält	42,59
Wasser	27,13
Phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia .	22,39
In Salpetersäure unlöslicher Rückstand, welcher aus Sand besteht	0,81
Alkalische Salze, hauptsächlich phosphorsaure, salzsaure und eine geringe Menge schwefelsaure (hauptsächlich Kali)	7,08
	100,00.

*) Chem. Gazette. Mai 1844.

**) Ebendaselbst.

***) Phil. Mag. Mai 1844.

Analyse von Ure.

Zersetzte brennbare thierische Substanz, welche 3 Theile Harnsäure enthält	37,0
Ammoniak, ist hauptsächlich mit Phosphorsäure verbunden, und nur vier Zehntel sind kohlensaures .	9,5
Erdige phosphorsaure Salze, über	18,5
Kieselerde	0,5
Fixe alkalische Salze, gröfstentheils Kalisalze . .	6,0
Wasser	28,5.

Analyse von Teschemacher.

Flüchtige ammoniakalische Salze, wie oxalsaures, phosphorsaures und humussaures Ammoniak, und organische thierische Substanzen, welche 5 Proc. Ammoniak enthalten	52
Fixe alkalische Salze, bestehend aus salzsaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali	11
Phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia .	32
Wasser	30
Erdige Stoffe	2
	100.

Er enthält 4 Proc. Humussäure.

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Sorten amerikanischen Guanos;

von *Denham Smith.**)

Der südamerikanische Guano kommt vorzugsweise in drei verschiedenen Zuständen vor, welche aber in der Regel gemengt

*) Memoirs of the Chem. Society. Vol. II. p. 140.

sind. Die gröfsere Menge besteht aus einer feuchten pulverförmigen Masse von bräunlicher Farbe, in welche Knollen eingemengt sind, welche in der Regel eine etwas hellere Farbe besitzen; einige dieser Knollen sind weich und leicht mit dem Finger zu zerdrücken, häufig zeigen sie auf den Bruchflächen weifse seidige Krystalle, andere sind viel härter von schmutzigweifser Farbe und gleichförmiger Textur.

Die zweite Art besteht aus beträchtlichen Concretionen, welche oft mehrere Pfunde wiegen; im Bruch bieten sie einen verschiedenartigen Anblick dar, bald scheinen sie nur coherente Massen der ersten Art zu seyn, bald zeigen sich verschieden gefärbte Schichten, welche übereinander lagern.

Die dritte Guanosorte kommt in unregelmäfsig geformten Massen vor, welche im Vergleich mit der andern Varietät schwer zu nennen sind, und von den Arbeitern in der Regel als „Steine" bezeichnet werden. Diese Sorte besitzt einen krystallinischen Bruch, einem geschmolzenen braungefärbten Salze nicht unähnlich.

D. Smith hat diese verschiedenen Guanosorten einer sorgfältigen Analyse unterworfen. Er zog dieselben zuerst mit kaltem, alsdann mit heifsem Wasser aus, bestimmte die Bestandtheile dieser Auszüge, und analysirte alsdann den Rückstand. I und II beziehen sich auf die erste Guanoart, III und IV auf die zweite, V endlich auf die dritte Guanosorte.

In kaltem Wasser lösliche Bestandtheile:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	222,00	215,10	204,20	106,66	77,00
Schwefelsaures Kali	80,0 Spur von schwefelsaurem Natron	—	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	37,90	239,44	12,23	191,77
Phosphorsaur. Kali	—	20,02	77,32	14,94	49,47
„ Natron	—	—	—	—	3,60
„ Ammoniak	63,3	30,06 mit etwas saurem Salz	61,24	—	—
„ Kalk	—	12,56*)	—	—	—
Oxalsaures Ammoniak	74,0	100,38	93,9	Spur	—
„ Natron	—	—	—	—	105,63
Chlorkalium	—	—	—	—	41,63
Chlornatrium	—	—	29,22	9,50	286,31
Chlorammonium	25,5	35,22	—	4,43	30,30
Organische Materie	15,00	61,74 mit Wasser verb.	6,68	2,40	25,53 mit Wasser verb.

In heifsem Wasser lösliche Bestandtheile:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Phosphorsaur. Kalk	1,86	2,88	—	11,37 mit Spuren von Magnesia	1,10
„ Natron	1,20(?)	1,28(?)	—	Spur	—
„ Magnesia-Ammoniak	5,64	4,04	7,84 mit Spuren von phosphs. Natron	—	1,33
Harnsäure	25,16	—	—	—	—
Harnsaures Ammoniak	154,18	25,12	—	—	—
Organische Materie	11,80 mit Wasser und Spuren v. Ammon.	6,38	8,60	10,00	7,56 mit Wasser

*) Der phosphorsaure Kalk wurde vorzugsweise durch organische Materien in Auflösung gehalten. Uebrigens hatte die Auflösung eine schwach saure Reaction.

	In Wasser unlösliche Bestandtheile:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Phosphorsaur. Kalk . . .	197,50	192,00	62,70	664,47	131,13
„ Magnesia . .	20,30	19,84 mit Spuren des Ammoniakdoppelsalzes	8,74	30,56	25,80
Oxalsaurer Kalk	25,60	107,26	109,58	—	—
Sand etc.	15,60	16,48	7,20	20,43	4,20
Eisenoxyd und Thonerde . .	—	—	—	—	1,50
Humus	26,36	20,60	8,62	29,73 nebst andern organischen Materien	18,36 nebst andern organischen Materien u. Wasser
Organische Materie	34,56 mit Wasser verb.	11,40	—	—	—
Wasser	—	42,42	49,74	80,60	—
Verlust	0,44	1,50	4,98	2,68	—
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00.

Die enorme Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser verschiedenen Sorten erklärt hinreichend die vielfach abweichenden Resultate, welche bei der Anwendung des Guano erzielt worden sind.

Verbesserungen.

Bd. L, S. 425 Zeile 4 von oben liefs : Kohle und Sand statt : Kohlensäure.

Bd. LII, S. 103 Zeile 6 von oben ist nach Idryl das Wort nur einzuschieben.

Bd. LII, S. 142 Zeile 13 von oben liefs : jener statt : seiner.

Sachregister

über

Band XLIX, L, LI und LII,

oder

Jahrgang 1844 der Annalen.

A.

I.

K.

T.

Autorenregister.

Z.

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei in Giefsen.

25

